

Санкт-Петербургский государственный университет

Физический факультет

Кафедра электроники твердого тела

**Электронная структура и магнито-электрические  
свойства магнитно-допированных топологических  
изоляторов**

Магистерская диссертация студентки дневного отделения

\_\_\_\_\_ Королевой Александры  
Владимировны

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ д. ф.-м. н., проф. Шикин А.М.

Рецензент:

\_\_\_\_\_ PhD, с.т.н ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН  
Калашникова А.М.

Санкт-Петербург

2017

# Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы .....	5
1.1 Топологические изоляторы.....	6
1.2 Кристаллическая и электронная структура топологических изоляторов.....	8
1.3 Магнитные свойства трехмерных топологических изоляторов.....	11
Глава 2. Методы синтеза и исследования образцов	
2.1. Модифицированный метод Бриджмена.....	16
2.2. Фотоэлектронная спектроскопия.....	18
2.3. SQUID-магнитометр для исследования магнитных свойств образцов.....	20
Глава 3. Экспериментальные результаты и обсуждение.....	26
3.1 Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ .....	26
3.1.1 Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ – результаты ФЭС.....	27
3.1.2 Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ – магнитные свойства in-plane.....	28
3.1.3 Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ – магнитные свойства out-of-plane.....	30
3.2 Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ .....	34
3.2.1. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – результаты ФЭС.....	35
3.2.2. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – магнитные свойства in-plane.....	38
3.2.3. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – магнитные свойства out-of-plane.....	42
3.3 Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ .....	43
3.3.1. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – результаты ФЭС.....	44
3.3.2. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – магнитные свойства in-plane.....	45
3.3.3. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – магнитные свойства out-of-plane.....	47
3.4. Обсуждение.....	50
Заключение.....	58
Список литературы.....	60

## Введение

Спинтроника является одним из самых перспективных направлений модернизации современной электроники. Она основывается на возможности передавать и записывать информации при помощи спина электрона, а не его заряда. Это позволит значительно снизить энергетические потери при передаче информации. Однако развитие этой области электроники сталкивается с целым рядом проблем. Наиболее существенной в данный момент является проблема поиска новых материалов, подходящих для применения в спинтронике. Весьма перспективными для развития спинтроники представляется новый класс материалов – топологические изоляторы [1]. Они представляют собой узкозонные полупроводники в объеме, но на поверхности имеют проводящие состояния, образующие так называемый конус Дирака. Так как эти состояния находятся внутри запрещенной зоны объема, то они топологически защищены от любых воздействий, кроме магнитных [2].

Однако при введении магнитных примесей в топологический изолятор, путем легирования, на его поверхности могут наблюдаться некоторые интересные физические явления, которые возникают из-за нарушения симметрии по отношению к обращению знака времени или калибровочной симметрии[3]. Это приводит к полужелому квантованию холловской проводимости поверхности топологического изолятора. Если симметрия нарушается на всей поверхности топологического изолятора, то происходит перераспределение электрического тока на поверхности и заряда в объеме. Топологический магнитоэлектрический эффект в объеме топологического изолятора приводит к проявлению магнитооптических эффектов Керра и Фарадея на его поверхности [4-6].

Нарушение калибровочной симметрии на поверхности топологического изолятора, например, в случае ее туннельного контакта со сверхпроводником, приводит к тому, что электронный газ становится

двумерным топологическим сверхпроводником [7], обладающим топологически нетривиальной электронной структурой его квазичастиц. При помощи легирования магнитной примесью также можно добиться открытия щели в Дираковском конусе поверхностных состояний топологического изолятора [8]. В свою очередь контакт поверхности топологического изолятора со щелью в конусе Дирака и топологического сверхпроводника приводит к образованию таких экзотичных краевых состояний, как киральные майорановские состояния, которые можно рассматривать как квазичастицы-фермионы. Что особенно интересно, майорановские фермионы являются собственными античастицами. Они уже рассматривались в физике элементарных частиц, но в экспериментах такие элементарные частицы так и не были обнаружены [9].

Возможность открытия щели в дираковском конусе поверхностных состояний топологического изолятора при легировании магнитной примесью связывают с возникновением в такой системе спонтанной намагниченности направленной перпендикулярно к поверхности топологического изолятора. Цель данной работы заключалась в обнаружении корреляции между свойствами электронной структуры поверхностных состояний топологических изоляторов с различной стехиометрией и их магнитных свойств. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Исследовать электронную структуру и магнитные свойства топологического изолятора  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  допированного 3% V. Сравнить полученные результаты с имеющимися литературными данными о магнитных свойствах этого топологического изолятора при легировании различными магнитными примесями.
- 2) Исследовать электронную структуру и магнитные свойства магнито-допированного тройного топологического изолятора со стехиометрическим составом  $\text{Bi}(1,97)\text{V}(0,03)\text{Te}(2,4)\text{Se}(0,6)$ .

- 3) Исследовать электронную структуру и магнитные свойства магнитодопированного тройного топологического изолятора со стехиометрическим составом  $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$
- 4) Провести анализ возможности получения топологических поверхностных состояний имеющих щель в дираковском конусе при помощи объемного легирования магнитной примесью. Проанализировав полученные данные, предположить модель возникновения магнитных свойств, приводящих к этой возможности.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Топологические изоляторы

Топологические изоляторы представляют собой новый класс материалов, который обладает нетривиальными свойствами поверхностных электронных состояний [1]. Предпосылкой к открытию топологических изоляторов послужили эксперименты по наблюдению квантового эффекта Холла и квантового спинового эффекта Холла. КЭХ наблюдается в сверхтонких проводниках с толщиной, которая сравнима с межатомным расстоянием, при низких температурах и в присутствии сильных магнитных полей. Этот эффект заключается в квантовании проводимости краевых состояний, так называемых квантовых состояний Холла. При этом ток на противоположных концах двумерной системы течет в противоположных направлениях, а направление однозначно задается направлением квантующего магнитного поля. Эти краевые состояния оказываются весьма устойчивы к наличию дефектов.

Предположение о том, что квантовый эффект Холла может иметь место в двумерных системах без приложения внешнего магнитного поля привело к открытию второго эффекта - квантового спинового эффекта Холла [10]. Этот эффект наблюдается в экспериментах с двумерными системами с сильным спин-орбитальным взаимодействием (СОВ). В таких системах у электронов возникают квантовые спиновые состояния Холла, на которых электроны с противоположно направленными спинами двигаются в разных направлениях. В отличие от состояний в квантовом эффекте Холла, проводимость, обусловленная спиновыми состояниями Холла, не обязательно является квантованной и зависит от параметров, характеризующих зонную структуру. При наличии симметрии обращения времени квантовые спиновые состояния Холла защищены от обратного рассеяния на дефектах.

Квантовый спиновый эффект Холла наблюдается в трехмерных топологических изоляторах. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в

этих материалах приводит к инвертированию зон на краях щели и появлению на поверхности спин-поляризованных состояний с дисперсией дираковского типа. При этом наличие в таких материалах симметрии обращения времени обуславливает отсутствие обратного рассеяния электронов на дефектах.

Трехмерные топологические изоляторы делятся на два класса: на "сильные" и "слабые". Энергетический спектр поверхности сильного топологического изолятора содержит нечетное количество дираковских точек и топологически защищен от возмущений, которые не нарушают симметрию по отношению к обращению знака времени, например, к немагнитному беспорядку [11]. Энергетический спектр слабых топологических изоляторов может содержать четное количество дираковских точек и не является топологически защищенным.

Для электронов на поверхности топологического изолятора вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в его объеме характерна еще одна очень важная особенность – спин электрона перпендикулярен его импульсу и лежит в плоскости поверхности топологического изолятора. Это приводит к возникновению спиновой поляризации на поверхности топологического изолятора при протекании по ней электрического тока [12] и связи между диффузиями плотности заряда и спина [13].

Впервые свойства трехмерного топологического изолятора экспериментально были обнаружены в сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [14]. Позже такие же свойства поверхностных состояний были найдены в теллуридах и селенидах висмута и сурьмы:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [15]. Запрещенная зона этих материалов достигает 0.1-0.3 эВ, поэтому они сохраняют свойства топологического изолятора даже при повышении температуры до комнатной. Наиболее наглядным способом наблюдения поверхностных состояний внутри объемной запрещенной зоны с линейным законом дисперсии является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) (рис.1.1a для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [16]). На рис.1.1a светлые области демонстрируют отклонение от нуля плотность состояний в энергетической щели объемного

полупроводника. В центре зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ) поверхностные зоны дают одну точку Дирака, что и доказывает, что этот материал является топологическим изолятором. На рис.1.1b представлена теоретически идеализированная электронная структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , показывающая спины электронов с энергией  $E$  при его движении по поверхности Ферми с энергией  $E_F$ . Рассеяние поверхностных электронов на флуктуациях немагнитного потенциала несколько исказит волновые функции электронов, но не сможет изменить металлического характера проводимости на поверхности [16].

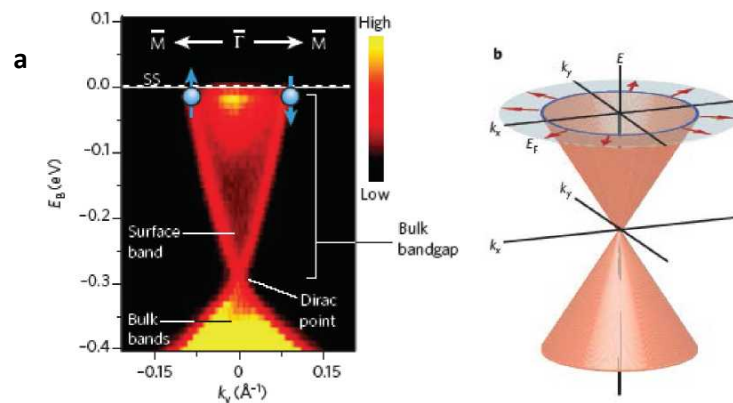


Рис.1.1. а - Электронная структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , полученная ARPES.

Точки  $M$  соответствует центрам краев зоны Бриллюэна. Путь из центра ( $\Gamma$ ) к краю показан белыми стрелками. Направления спинов электрона показаны синими стрелками.

b - теоретически идеализированная электронная структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . [16]

## 1.2. Кристаллическая и электронная структура трехмерных топологических изоляторов

Полупроводниковые соединения теллурида и селенида висмута и сурьмы представляют собой слоистые кристаллы, имеющие ромбоэдрическую структуру с осями симметрии второго ( $C_2$ ) и третьего ( $C_3$ ) порядка [17]. Для описания структуры кристалла удобнее всего использовать гексагональную кристаллографическую ячейку. Кристаллическая решетка образована периодически упорядоченными слоями, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси симметрии  $C_3$  (рис.1.2.1).

Как показано на рис.1.2.1, каждый слой состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов) в следующей последовательности:  $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ ,



где  $\text{Te}^1$  и  $\text{Te}^2$  обозначают атомы теллура в различных кристаллографических позициях. Каждый отдельный слой состоит из атомов одного сорта, образующих плоскую гексагональную решетку. Атомы каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя, что приводит к образованию гексагональной плотнейшей упаковки [17, 18]. Химическая связь в пределах квинтетов ковалентно-ионная, а вот между квинтетами связь осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, что приводит к увеличению расстояния между квинтетами и определяет анизотропию свойств этих монокристаллов.

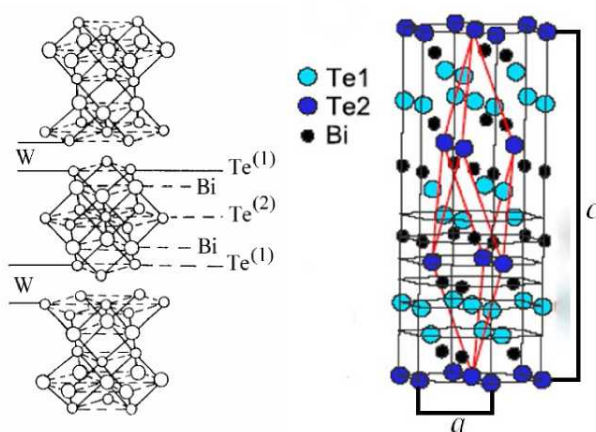


Рис. 1.2.1. Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Кристаллы топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и подобные им имеют полную группу симметрии  $R\bar{3}m$  [19,20], элементы симметрии этой группы изображены на рис.1.2.2.

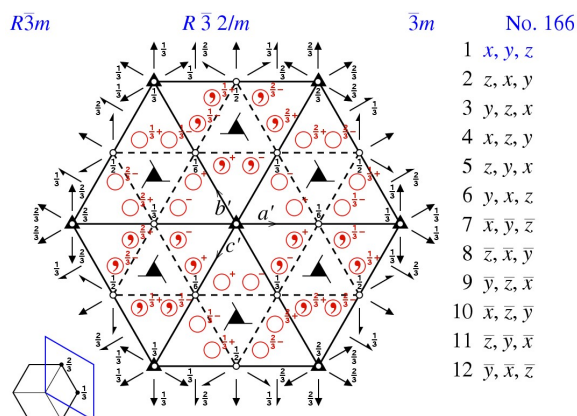


Рис.1.2.2. Элементы симметрии группы  $R\bar{3}m$  в гексагональных осях

Расчеты зонной структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и его изоструктурных аналогов можно найти во многих теоретических работах [21-23]. Новая волна интереса к этой работе возникла после обнаружения у этих материалов топологических свойств. Кроме того появилась возможность проверить расчеты экспериментально с помощью фотоэлектронной эмиссии [24-29]. Зонная структура кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  представлена на рис.1.2.3 и 1.2.5. Её особенностью является то, что точки экстремумов зон находятся внутри первой зоны Бриллюэна (рис. 1.2.3). Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости, согласно расчетам, локализованы в направлениях  $[100]$  и  $[110]$  зоны Бриллюэна (см. рис.1.2.4). При этом все четыре экстремума, соответствующие легким и тяжелым дыркам, легким и тяжелым электронам, находятся в разных ее точках.

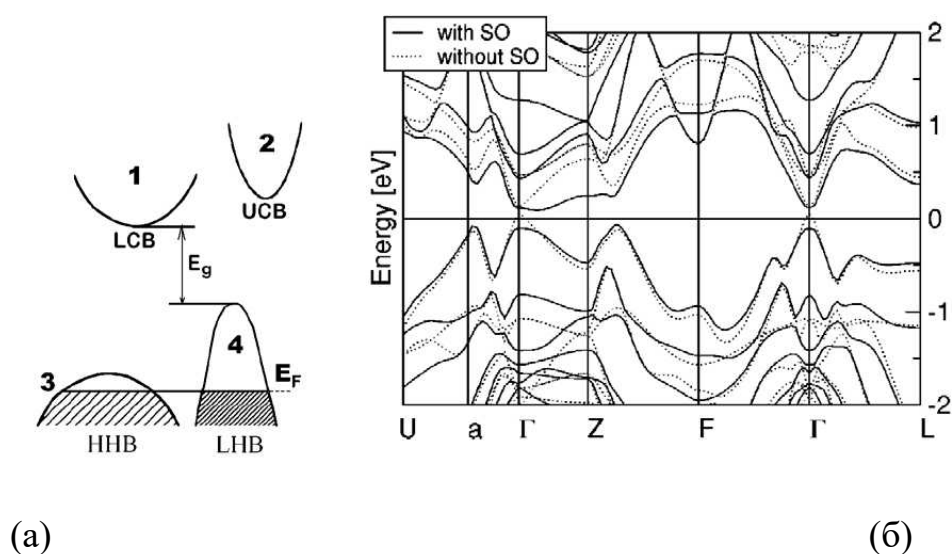


Рис.1.2.3. Зонная структура  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ;

(а): 1,2 - экстремумы зоны проводимости (тяжелые и легкие электроны [30];  
3,4 - экстремумы валентной зоны (тяжелые и легкие дырки);

$E_g$  -запрещенная зона;  $E_F$  - уровень Ферми;

(б): сплошные линии - без учета спин-орбитального взаимодействия,  
пунктирные линии - с учетом спин-орбитального взаимодействия [31]

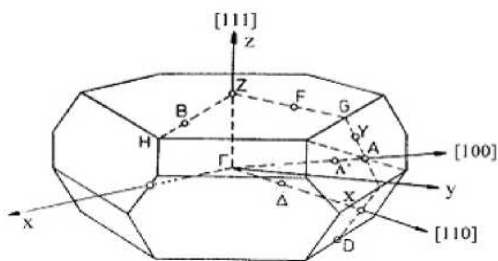


Рис.1.2.4. Первая зона Бриллюэна  $Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Te_3$

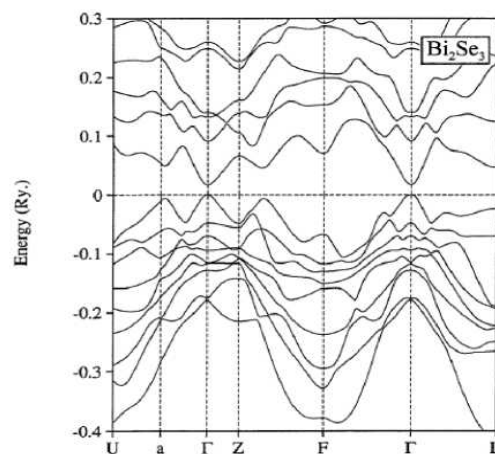


Рис.1.2.5. Зонная структура  $Bi_2Se_3$  с учетом спин-орбитального взаимодействия [32]

Для наблюдения удивительных свойств топологических состояний, вроде квантового эффекта Холла и аномального квантового эффекта Холла важным является расположение точки Дирака поверхностных состояний относительно объемной запрещенной зоны топологического изолятора. Величина запрещенной зоны  $E_g$  при комнатной температуре в  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  определялась различными методами: при помощи температурной зависимости сопротивления [33-35], оптическими методами [36-39], а также с использованием туннельной спектроскопии [40,41]. В  $Sb_2Te_3$ , по данным туннельной спектроскопии,  $E_g=0,25$  эВ (при  $T=300$  К) и  $E_g=0,26$  эВ (при  $T=4.2$  К) [40,41]. Эффективным методом модификации конуса Дирака поверхностных состояний и его положения относительно объемной запрещенной зоны в трехмерных топологических изоляторах является использование тройных и четверных соединений халькогенидов сурьмы и висмута[42]

### 1.3. Магнитные свойства трехмерных топологических изоляторов

Магнитные свойства чистых соединений на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы изучаются довольно давно[43-45]. Развитие инструментов исследования магнитных свойств, например появление

сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКВИДы), дало возможность более детально изучить магнитные свойства этих соединений[46,47]. Исследования показывают, что подобные соединения обладают диамагнитным типом магнитной восприимчивости и ярко выраженной анизотропией, обусловленными строением кристаллической решетки. В магнитную восприимчивость и ее анизотропию так же вносят вклад свободные носители, а вот вкладом дефектов кристаллической решетки можно пренебречь[45]. При этом магнитная восприимчивость очень слабо зависит от температуры при температуре меньше 50К, что характерно для диамагнетизма, а увеличение восприимчивости при больших температурах происходит скорее за счет перераспределения электронов и дырок между экстремумами тяжелых и легких носителей, чем за счет увеличения их концентрации[47].

Легирование магнитными примесями, такими как атомы группы железа или редкоземельными металлами позволяет в значительной степени изменить свойства топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Эти соединения являются объемными разбавленными магнитными полупроводниками, что расширяет возможности их применения по сравнению с пленками и квантовыми ямами.

Важно отметить, что исследования методом EPMA (electron probe microanalysis) показывают, что при введении в трехмерные топологические изоляторы таких примесей, как Cr, V, Mn, достигается высокая однородность распределения примеси по образцу [48-51]. Для примесей Mn и Fe было определено, что объем элементарной ячейки уменьшается с увеличением содержания примеси. Это говорит о том, что большая часть атомов примеси замещает висмут или сурьму в узлах решетки [52-54].

Объемное и поверхностное легирование магнитной примесью сильно влияет на свойства теллуридов и селенидов, как топологических изоляторов [55-61]. Поверхностный магнетизм теоретически рассматривается в [62].

В работе [63] было обнаружено изменение магнитного взаимодействия от ферромагнитного к антиферромагнитному при изменении концентрации магнитной примеси. Также при помощи измерений методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением было обнаружено открытие щели в спектре поверхностных состояний (рис.1.3.1) для  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , где  $x=0; 0,025; 0,1$ .

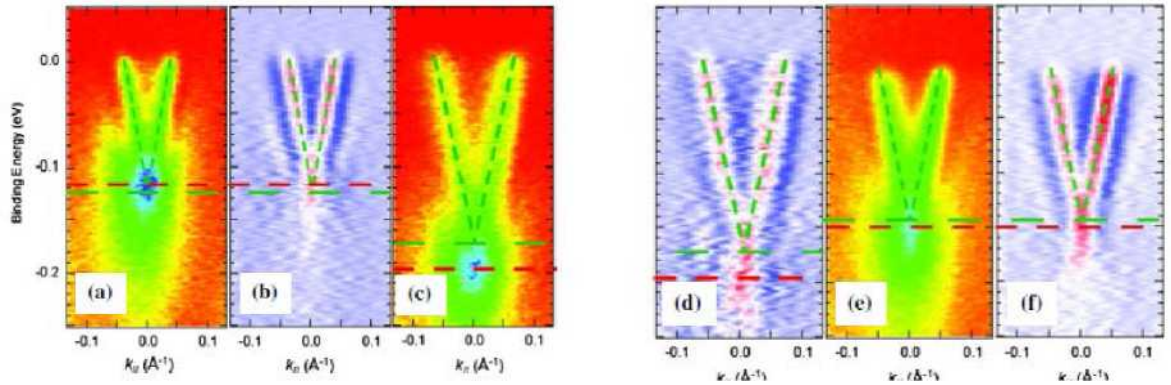


Рис.1.3.1. Спектр поверхностных состояний в (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (c)  $\text{Fe}_{0,025}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and (e)  $\text{Fe}_{0,1}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вдоль линии  $\Gamma$ -М. Штриховая линия - подгонка из кривых распределения импульсов электронов. (b), (d), и (f) вторые производные кривых (a), (c), (e) [63]

Так же в работе [63] была построена магнитная фазовая диаграмма топологического изолятора, которая приведена на рис.1.3.2. Для образцов  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с  $x=0.0125, 0.05$ , и  $0.1$  было показано, что зависимости магнитной восприимчивости от температуры в области высоких температур подчиняются закону Кюри-Вейса (Рис.1.3.3.)

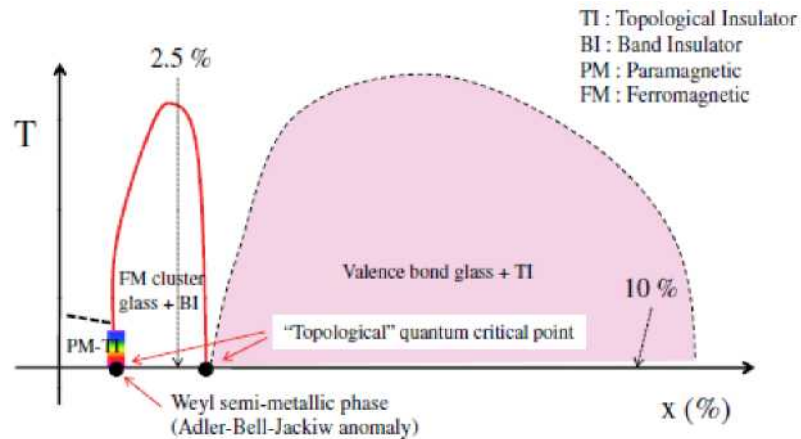


Рис. 1.3.2. Фазовая диаграмма и топологические фазовые переходы  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [63].

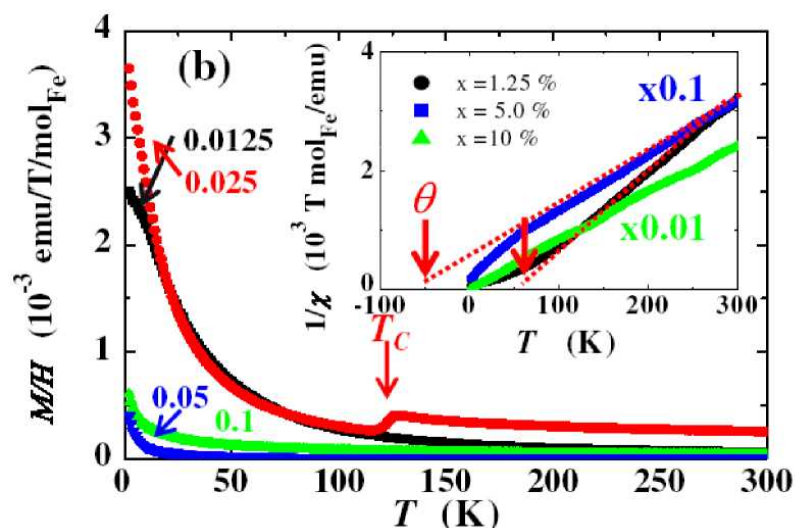


Рис. 1.3.3. Температурные зависимости  $M/H$  и обратной восприимчивости (на вставке) для  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с  $x = 0.0125, 0.025, 0.5$ , и  $0.1$  для магнитного поля перпендикулярного плоскости (111). На вставке показана линейная аппроксимация.[63]

Характер взаимодействия магнитных ионов можно определить по величине температуры Кюри-Вейса: если  $T_c > 0$ , то взаимодействие ферромагнитное, а при  $T_c < 0$  - взаимодействие антиферромагнитное. Температура Кюри-Вейса для образцов с  $x = 0.0125$  и  $0.05$  положительна и отрицательна, соответственно, а для  $x = 0.1$  близка к нулю. Она увеличивается с ростом  $x$ , достигая максимума при  $x = 0.025$ , что указывает на усиление ферромагнитного взаимодействия. При дальнейшем росте концентрации примеси магнитное взаимодействие изменяется с ферромагнитного на антиферромагнитное.

Большое магнетосопротивление и аномальный эффект Холла, характерные для топологических изоляторов, в образце  $\text{Fe}_{0.025}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  не наблюдаются, что также указывает на открытие щели в дираковском спектре. Это подтверждается измерениями ARPES (см. рис.1.3.1). Также при ферромагнитном переходе может наблюдаться скачок сопротивления и отрицательное магнетосопротивление [49,52] (рис.1.3.4). Однако образцы  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.1$  демонстрируют такие же транспортные и топологические свойства, как и нелегированный  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Такое поведение

объясняется сменой ферромагнитного взаимодействия при  $x=0.025$  на антиферромагнитное.

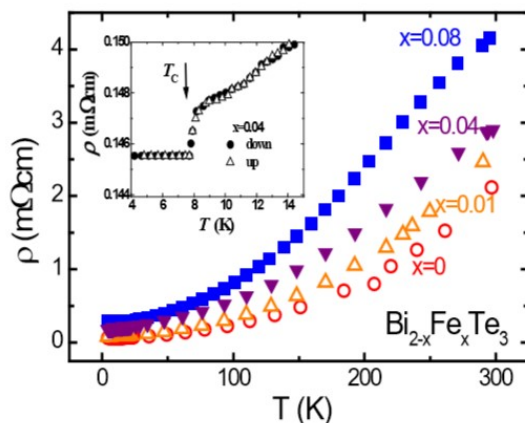


Рис.1.3.4 Зависимости сопротивления от температуры у  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  для образцов с разным содержанием Fe. На вставке - скачок сопротивления при переходе образца с  $x=0.04$  в ферромагнитное состояние [53]

Впервые ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках на основе теллуридов висмута был отмечен в  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3(\text{Fe})$  [52-54]. В образцах  $n$ -типа  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Fe})$  при понижении температуры до 2К ферромагнетизм не наблюдался [52-54, 64]. В дальнейшем исследовались различные соединения трехмерных топологических изоляторов легированные разными примесями:  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  [65-67],  $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$  [68,69],  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$  [70],  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  [71,72],  $\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  [73]. В образцах  $\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  ферромагнетизм не наблюдался, несмотря на более высокие концентрации дырок по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Также ферромагнетизм не удалось обнаружить в легированном Fe изоструктурном аналоге теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [52-54,64]. Это связывают с тем, что образцы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в отличие от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , имеют  $n$ -тип. Подобное поведение отмечают и в соединениях  $(\text{GaMn})\text{As}$  и  $(\text{InMn})\text{As}$  имеющих разный тип проводимости. Сравнив данные исследований разбавленных магнитных полупроводников, можно предположить, что ферромагнетизм в теллуридах висмута и сурьмы наблюдается только при  $p$ -типе проводимости.



## Глава 2. Методы синтеза и исследования образцов

### 2.1. Модифицированный метод Бриджмена

Синтез образцов топологических изоляторов, исследуемых в данной работе, производился модифицированным методом Бриджмена. Этот метод был разработан в 1925 году П. Бриджменом для роста монокристаллов некоторых металлов, таких как вольфрам, сурьма и висмут [74]. Его суть заключается в контролируемой кристаллизации расплава во внешнем температурном градиенте. Позже метод Бриджмена был модифицирован для синтеза различных соединений.

Базовый метод Бриджмена имеет три основные функциональные части: тигель, печь и движущий механизм. Существует две конфигурации метода Бриджмена - вертикальная и горизонтальная. На рис. 2.1 (а) представлена схема установки для реализации вертикального метода Бриджмена с обозначением основных функциональных частей и профиль соответствующего температурного градиента в печи - (б).

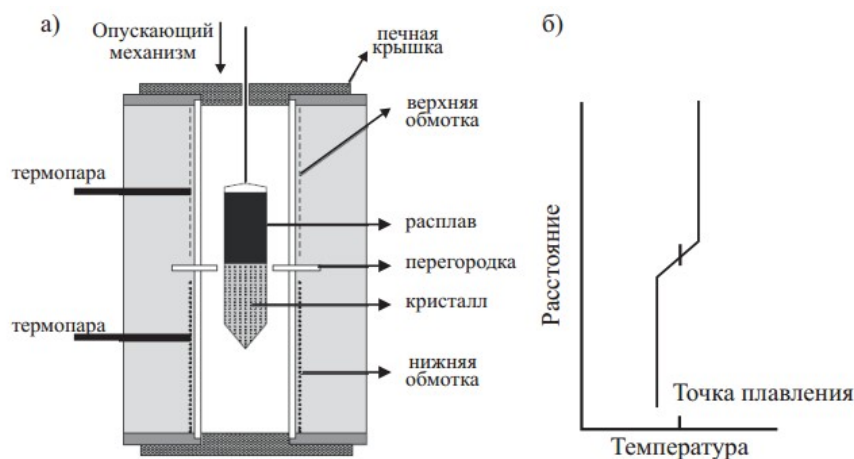


Рис. 2.1. Схематическое представление установки для реализации метода Бриджмена – (а). Изображена двухсекционная печь, состоящая из двух независимых обмоток, разделенных отражающими перегородками для эффективной термоизоляции. Профиль температурного градиента, создаваемого в данной двухсекционной печи – (б). Имеется два изотермических промежутка, соединённых линейным температурным градиентом. Рисунок был взят из [75].



В вертикальной конфигурации материал, необходимый для синтеза монокристалла, помещается в цилиндрический тигель с заострённым окончанием, расплавляется и перемешивается до однородного состояния в горячей части печи. Форма острия тигля при этом способствует образованию монокристалла с определенным кристаллографическим направлением вдоль оси тигля. Затем тигель с расплавом перемещается в область, где создается температурный градиент. Движение границы расплав-кристалл должно быть достаточно медленным для образования качественного монокристалла.

В горизонтальной конфигурации ось печи располагается горизонтально, и все движения тигля относительно печи происходят в горизонтальном направлении. Горизонтальный метод Бриджмена применяется в случае значительного различия в коэффициентах термического расширения кристалла и материала тигля для уменьшения механических напряжений в кристалле.

Исследуемые образцы топологических изоляторов были выращены с использованием модифицированного вертикального метода Бриджмена [76]. В данном случае модифицировался метод расплава материала и перемешивания в процессе роста. Авторами [76] был предложен способ реализации управляемой конвекции за счет вращающегося теплового поля, создаваемого последовательным переключением нагревателей. При этом экспериментально было показано, что эффективность перемешивания выше, чем в стандартном методе. Для синтеза топологических изоляторов определенной стехиометрии в тигель помещаются предварительно очищенные компоненты в заданном соотношении. Выращенные в результате соединения имеют слоистую структуру, состоящую из пятислойных блоков. При этом связь между атомами внутри одного блока ковалентная, а между блоками слабая Ван-дер-Ваальсова. Поэтому выращенные таким способом образцы топологических изоляторов легко скалываются по Ван-дер-

Ваальсову промежутку с образованием атомарно гладкой поверхности, идеальной для исследования методом фотоэмиссионной спектроскопии.

## 2.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) – это наиболее широко используемый метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области. Физической основой метода служит фотоэлектрический эффект, в котором электрон, первоначально находящийся в состоянии с энергией связи  $E_i$ , поглощает фотон с энергией  $\hbar\omega$  и покидает твердое тело с кинетической энергией

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi,$$

где  $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$  – работа выхода материала (рис. 2.2).

Энергия фотонов известна, кинетическая энергия фотоэлектрона  $E_{kin}$  регистрируется с помощью спектрометра, а работа выхода определяется с помощью калибровочных экспериментов. Значит можно определить энергию связи (ионизации) соответствующего электронного уровня, которая зависит от характера распределения электронов в исследуемой системе.

Качественно процесс фотоэмиссии описывается трехступенчатой моделью, согласно которой существует три стадии выхода электрона из твердого тела в вакуум (1) – фотовозбуждение электрона на состояние кристалла; (2) – транспорт электрона к поверхности; (3) – выход электрона в вакуум после преодоления поверхностного потенциального барьера. Однако, длина свободного пробега электрона, т.е. средняя длина, на которой он может двигаться без рассеяния, почти не зависит от материала, но существенно зависит от энергии электрона [77]. Для исследований методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением обычно используют фотоны с энергиями 50—100 эВ, что соответствует длине свободного пробега фотоэлектронов  $\sim 5 - 10 \text{ \AA}$ . Таким образом, анализируются фотоэлектроны, вышедшие с нескольких приповерхностных

слоев, а значит, в данном случае можно трехступенчатую модель можно заменить одноступенчатой моделью фотоэмиссии.

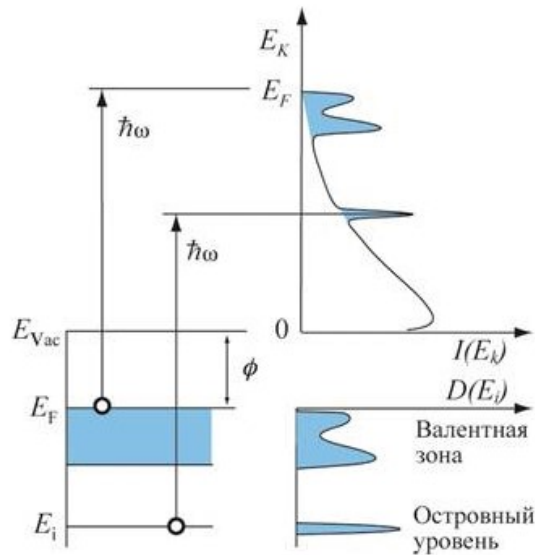


Рис. 2.2. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии. Показано соответствие между плотностью заполненных состояний  $D(E_i)$  в твердом теле и спектром фотоэмиссии  $I(E_k)$ , проинтегрированным по углам. Пики упругих фотоэлектронов наложены на непрерывный фон неупругих вторичных электронов

Используя закон сохранения импульса в рамках одноступенчатой модели, можно выявить связь между экспериментально измеряемыми величинами и реальными характеристиками электронных состояний. Угол вылета эмитированного электрона  $\theta$  можно связать со значением волнового вектора внутри твердого тела, по следующей формуле

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin \theta.$$

Используя это соотношение и тот факт, что параллельная составляющая волнового вектора при переходе через поверхность сохраняется, можно определить дисперсию электронного состояния для данного направления и его двумерную поверхность Ферми [78].

Экспериментальное оборудование для фотоэмиссионных измерений (рис.2.3) включает в себя монохроматический источник фотонов, образец,

который находится в сверхвысоком вакууме, и электронный энергоанализатор для регистрации спектров фотоэлектронов. Схема эксперимента по ФЭС с угловым разрешением приведена на рис.2.3.

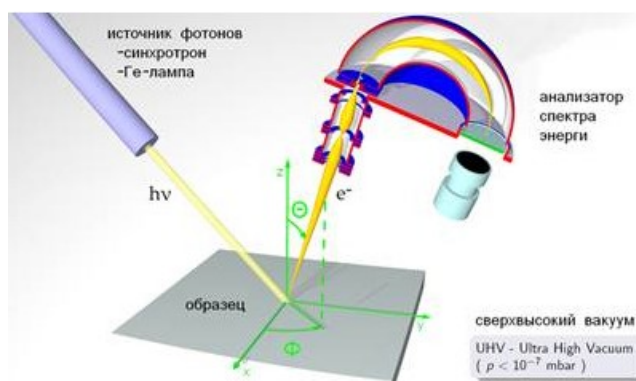


Рис. 2.3. Схема эксперимента ФЭС с угловым разрешением

## 2.3. SQUID-магнитометр для исследования магнитных свойств образцов

Магнитные свойства вещества характеризуются магнитной восприимчивостью или магнитной проницаемостью, а также их зависимостью от температуры, магнитного поля и других внешних факторов. Магнитной проницаемостью  $\mu$  называется физическая величина, показывающая, во сколько раз индукция магнитного поля в среде больше или меньше индукции магнитного поля в вакууме. Вещество, имеющее собственное магнитное поле, называется намагниченным. Намагниченность может возникать при помещении вещества во внешнее магнитное поле. Магнитная восприимчивость численно равна магнитной проницаемости  $\mu$  и связывает намагниченность  $J$  вещества с величиной внешнего магнитного поля  $B$ :

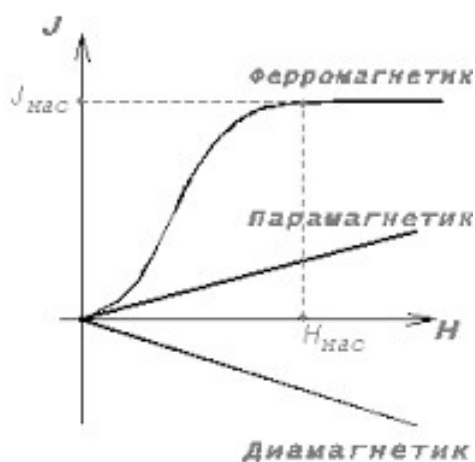
$$\vec{J} = \mu \vec{B}$$

В зависимости от величины магнитной восприимчивости и ее поведения при изменении магнитного поля и температуры вещества делят на

- 1) диамагнетики —  $\mu$  чуть  $< 1$ ,

- 2) парамагнетики —  $\mu$  чуть  $>1$ ,
- 3) ферромагнетики —  $\mu \gg 1$

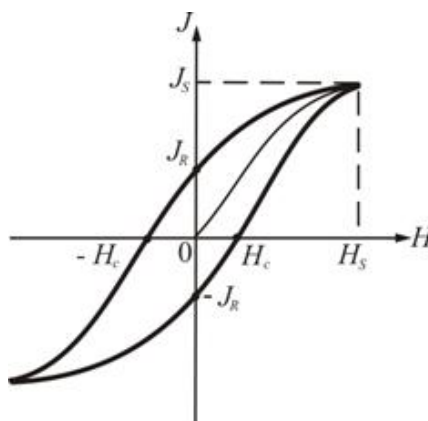
Для пара- и диамагнетиков зависимость намагниченности прямо пропорционально зависит от величины магнитного поля (рис.3.4). Для ферромагнетиков зависимость намагниченности от магнитного поля имеет более сложный нелинейный характер (рис.3.4). Эта зависимость характеризуется появлением насыщения, когда при изменении магнитного поля намагниченность вещества не меняется.



*Рис.2.4. Зависимости намагниченности образца от магнитного поля характерные для разных типов магнитного состояния вещества.*

В ферромагнетиках наблюдается явление магнитного гистерезиса - отставание изменения величины намагниченности ферромагнитного вещества от изменения внешнего магнитного поля, в котором находится вещество. Важнейшей причиной магнитного гистерезиса является характерная для ферромагнетика зависимость его магнитных характеристик ( $\mu$ ,  $J$ ) не только от состояния вещества в данный момент, но и от значений величин  $\mu$  и  $J$  в предыдущие моменты времени. Таким образом, существует зависимость магнитных свойств от предшествующей намагниченности вещества. Петлей гистерезиса (Рис.2.5.) называется кривая зависимости изменения величины намагниченности ферромагнитного тела, помещенного во внешнее магнитное поле, от изменения индукции этого поля от  $+H_s$  до  $-$

$H_s$  и обратно. Значение поля насыщения  $H_s$  соответствует намагниченности насыщения  $J_s$ . Для того чтобы полностью размагнитить ферромагнитное тело, необходимо изменить направление внешнего поля. При некотором значении магнитной индукции  $-H_c$ , которой соответствует величина, называемая коэрцитивной (задерживающей) силой, намагниченность  $J$  тела станет равной нулю.

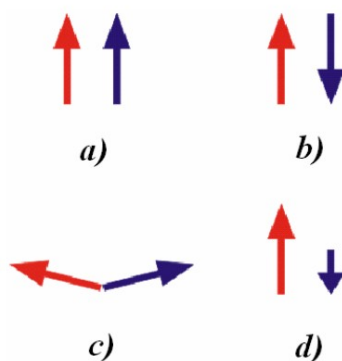


*Рис.2.5. Петля гистерезиса ферромагнетика.*

Коэрцитивная сила и форма петли гистерезиса характеризуют свойство ферромагнетика сохранять остаточное намагничивание и определяют использование ферромагнетиков для различных целей. Исследование магнитной структуры ферромагнетика привело к формированию доменной теории. При температурах меньших точки Кюри любое ферромагнитное тело состоит из доменов, внутри которых существует наибольшая величина намагниченности, равная намагниченности насыщения. Под влиянием внешнего магнитного поля в ферромагнетиках происходит поворот вдоль поля магнитных моментов не отдельных атомов или молекул, как в парамагнетиках, а целых областей самопроизвольной намагниченности - доменов. При увеличении внешнего поля размеры доменов, намагниченных вдоль внешнего поля, растут за счет уменьшения размеров доменов с другими (не совпадающими с направлением внешнего поля) ориентациями. При достаточно сильном внешнем магнитном поле все ферромагнитное тело оказывается намагниченным. Величина намагничен-

ности достигает максимального значения - наступает магнитное насыщение. В отсутствие внешнего поля часть магнитных моментов доменов остается ориентированной, и этим объясняется существование остаточной намагниченности и возможность создания постоянных магнитов.

Магнитное упорядочение в веществе может быть 2 типов: ферромагнитным и антиферромагнитным (рис.2.6.). При повышении температуры выше точки Кюри для ферромагнетика и точки Нееля для антиферромагнетика происходит переход вещества в неупорядоченное парамагнитное состояние. Трудности анализа антиферромагнитного состояния вещества связаны с тем, что полевая зависимость намагниченности таких веществ при малых полях похожа на зависимость парамагнетика.



*Рис.2.6. Структура магнитоупорядоченных веществ, красным и синим обозначены 2 разных магнитных подрешетки: а) – ферромагнетик, б) – антиферромагнетик, в) – неколлинеарный(скошенный) антиферромагнетик, г) – ферримагнетик.*

Яркое отличие между всеми видами магнитного состояния вещества можно найти разве что в температурных зависимостях магнитной восприимчивости для разных веществ. Диамагнитная восприимчивость практически не зависит от температуры. Восприимчивость парамагнетика подчиняется закону Кюри

$$\mu = C/T$$

Для магнитоупорядоченных состояний зависимость имеет более сложный вид. Так для ферромагнетика при температуре выше точки Кюри температурная зависимость подчиняется закону Кюри-Вейса

$$\mu = \frac{C}{T - T_c}, \text{ где } T_c - \text{температура Кюри.}$$

При понижении температуры до  $T_c$  происходит фазовый переход и восприимчивость вещества резко возрастает (Рис.2.7).

Антиферромагнетик при температуре выше точки Нееля ведет себя так же как ферромагнетик, однако после перехода в антиферромагнитное состояние его восприимчивость стремится к 0.

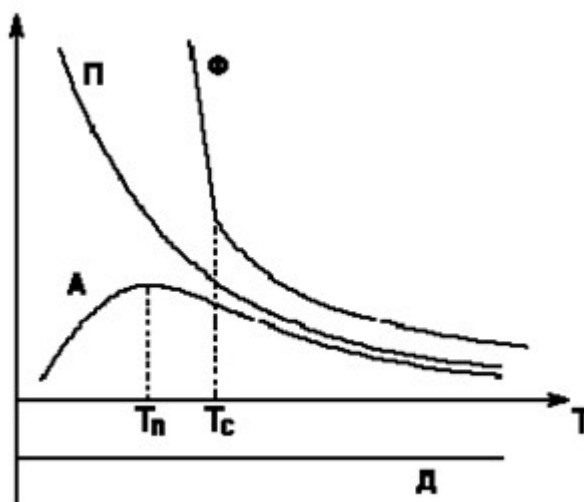


Рис.2.7. Виды температурной зависимости магнитной восприимчивости для разных магнитных состояний вещества.

Среди методов исследования магнитных свойств вещества, в последнее время наибольшее развитие получила СКВИД-магнитометрия. В основе этого метода лежат эффекты слабой сверхпроводимости в сверхпроводящих квантовых интерференционных устройствах (СКВИДах). Неоспоримыми преимуществами данного метода являются рекордная чувствительность и независимость этой чувствительности от уровня фонового сигнала, это позволяет надежно регистрировать малые изменения намагниченности на фоне большой статической величины. Чувствительный элемент СКВИДа представляет собой кольцо из сверхпроводящего



материала, содержащее один или два джозефсоновских контакта. Ток, текущий в кольце, зависит от магнитного потока через этот замкнутый контур, который изменяется при появлении намагниченности у вещества внутри контура.

Исследование магнитных свойств образцов проводилось в ресурсном центре диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники СПбГУ на комплексе для автоматизированных измерений магнитных свойств материалов в широком диапазоне магнитных полей и температур MPMS SQUID VSM, производство компании Quantum Design (рис.2.8). Комплекс имеет чувствительность по магнитной восприимчивости  $1 \cdot 10^{-8}$  ед. при нулевом поле и точность установки температуры 0.5К.



*Рис.2.8. Внешний вид СКВИД-магнитометра MPMS SQUID VSM компании Quantum Design.*

### Глава 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Для исследования были отобраны образцы топологических изоляторов разной стехиометрии, легированные одной и той же примесью:  $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ ,  $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ ,  $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ . Все образцы были выращены модифицированным методом Бриджмена, описанным выше. Исследование качества образцов проводилось методом рентгенофазового анализа. Исследования свойств образцов проводились при помощи метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и магнитометрическими методами. Образцы были отобраны с учетом их предполагаемой электронной структуры

#### 3.1. Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$

Первым для изучения в качестве репера был выбран образец  $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ , так как для этого образца есть достаточно много литературных данных для сравнения. Данные рентгеноструктурного анализа представлены на рис.3.1. Анализ показал высокое качество образца – образец содержит только фазу  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  пространственной группой  $R\bar{3}m(166)$  и параметрами ячейки  $a=4.2610\text{\AA}$ ,  $b=4.2610\text{\AA}$ ,  $c=30.3720$ . Других фаз не обнаружено.

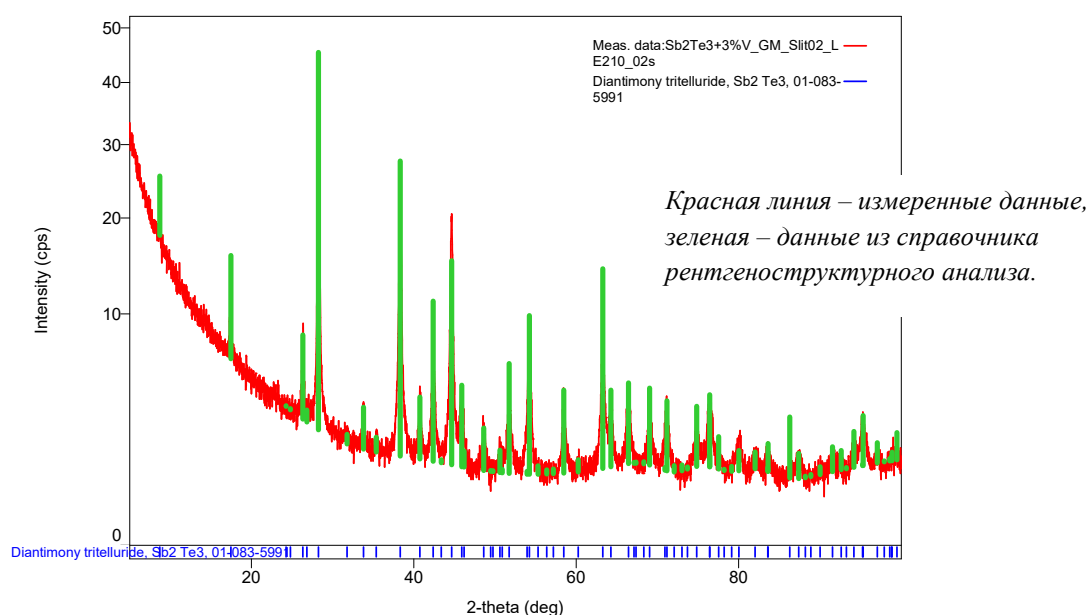


Рис.3.1. Данные рентгеноструктурного анализа.

### 3.1.1. Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ – результаты ФЭС

На рисунке 3.1.1 представлены результаты фотоэлектронной спектроскопии внутренних уровней. Для измерения спектра использовался пучок фотонов с энергией 120 эВ. Сравнивая экспериментальные и теоретические данные из атласа данных ФЭС, левые пики на рисунке 3.1.1 можно отнести к атомам теллура, а правые – сурьмы. Пиков ванадия не видно, вероятно из-за слишком малой концентрации атомов на поверхности.

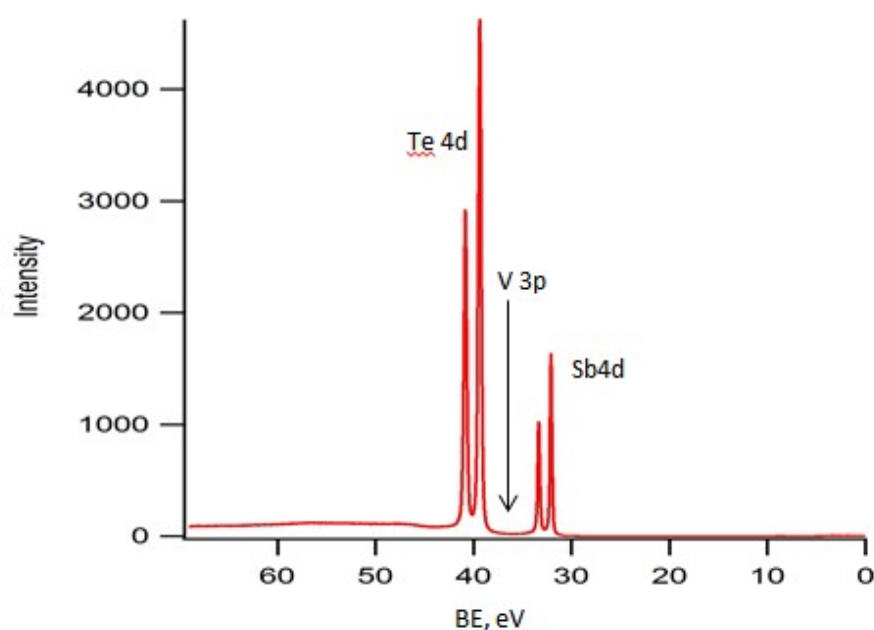


Рис.3.1.1. Внутренние уровни образца. Энергия фотонов 120 эВ.

На рисунках 3.1.2 а и б представлена дисперсия электронных состояний валентной зоны образца при различных энергиях фотонов и одинаковой температуре – 50К. В строении валентной зоны не наблюдается изменений при изменении энергии фотонов.

Для детализации электронных состояний вблизи поверхности образца также была получена зависимость энергии электронов от волнового вектора при энергии падающих фотонов 25 эВ и в меньшем диапазоне энергий – рис.3.1.3. Поверхностные состояния имеют линейную дисперсию соответствующую топологическим состояниям. Точка Дирака располагается

выше уровня Ферми на величину около 1.4 эВ. Состояний зоны проводимости не наблюдается.

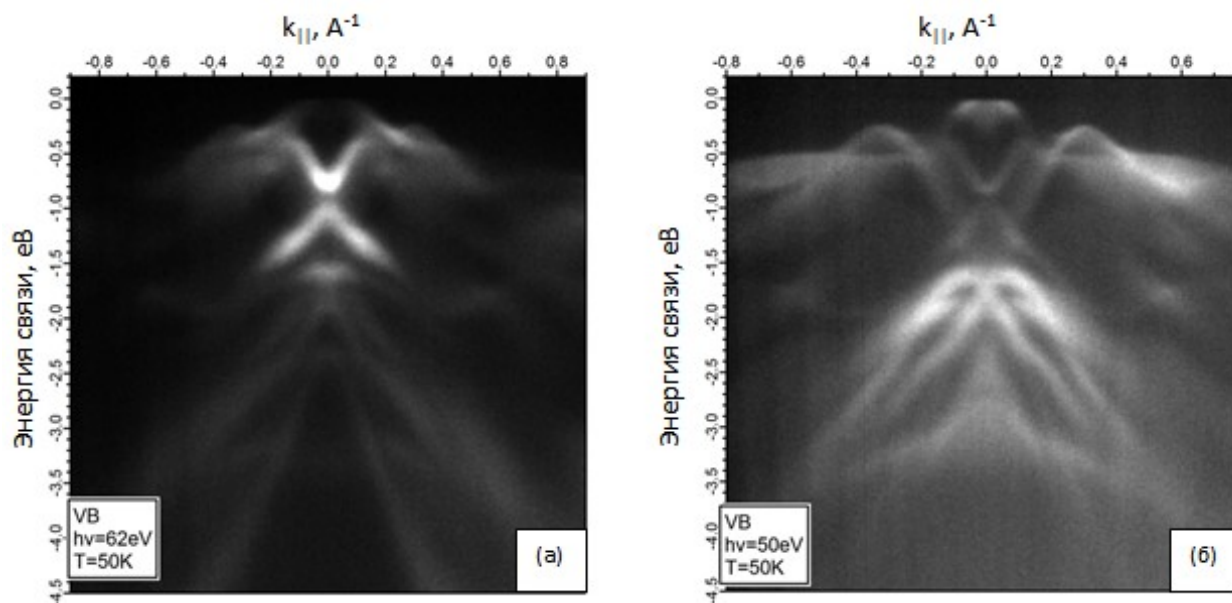


Рис.3.1.2. Дисперсия состояний в валентной зоне образца при различной энергии фотонов (а) – 62 эВ, (б) – 50 эВ.

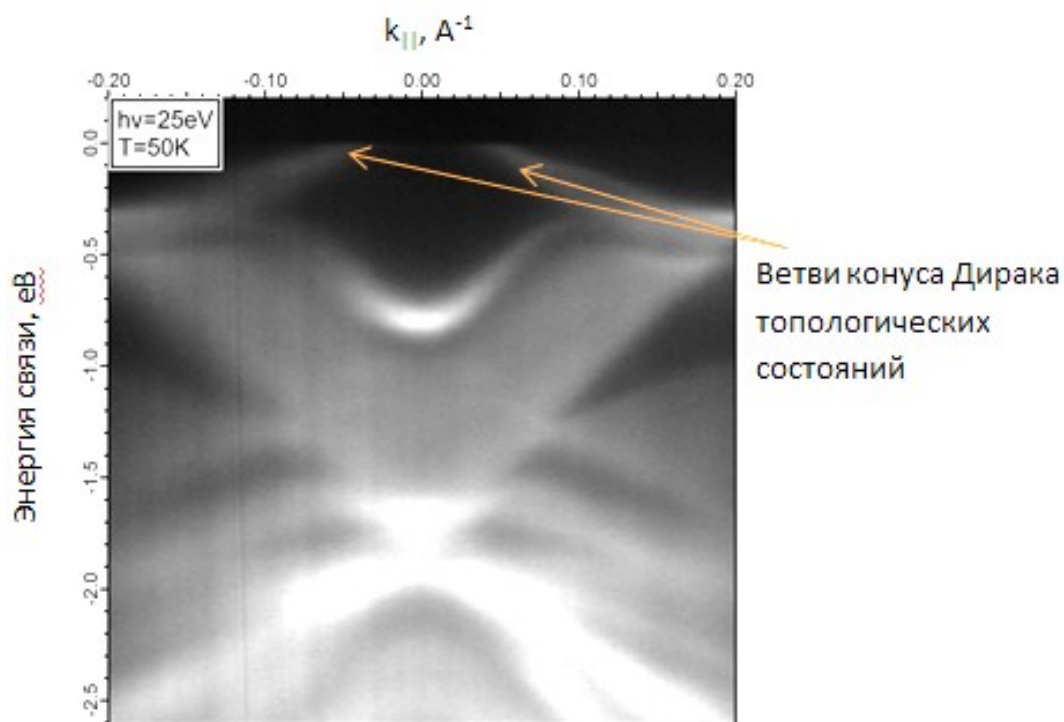


Рис.3.1.3. Дисперсия поверхностных состояний образца при  $T=50\text{K}$  и энергии подающих фотонов 25 эВ.

### 3.1.2. Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\%\text{V}$ – магнитные свойства in-plane

На рисунке 3.1.4 представлены зависимости магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца при различной температуре образца. При всех температурах зависимость имеет диамагнитный характер. На рисунке 3.1.5а представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца.

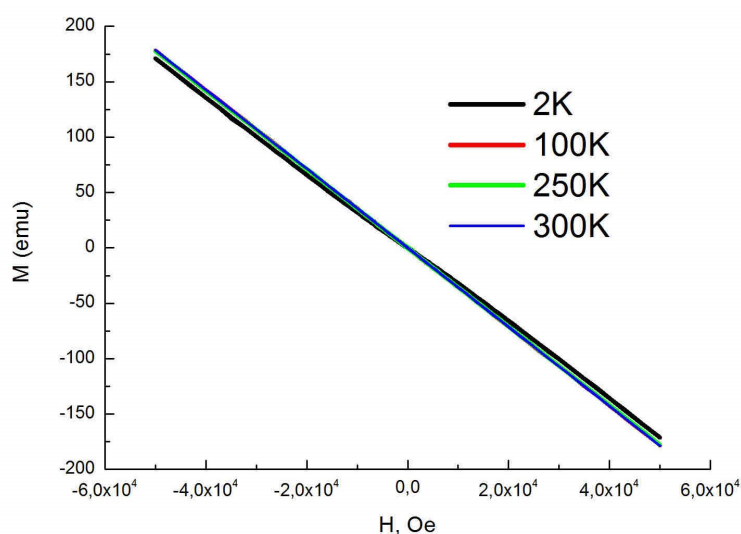


Рис.3.1.4. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца.

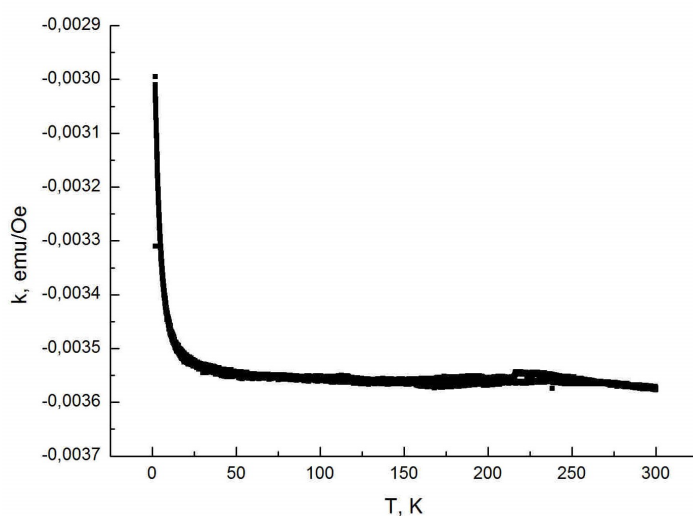


Рис.3.1.5а. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца. Напряженность поля 1Тл.

Кривая лежит в области отрицательных значений, что говорит о диамагнитной природе образца. Однако при низких температурах зависимость имеет вид характерный для парамагнетиков. Это может говорить о наличии диамагнитного и парамагнитного вклада в восприимчивость образца. Парамагнитный вклад в данном случае могут вносить атомы примеси, находящиеся в диамагнитной матрице образца. Кривая хорошо описывается законом Кюри, характерным для парамагнетизма (рис.3.1.5б)

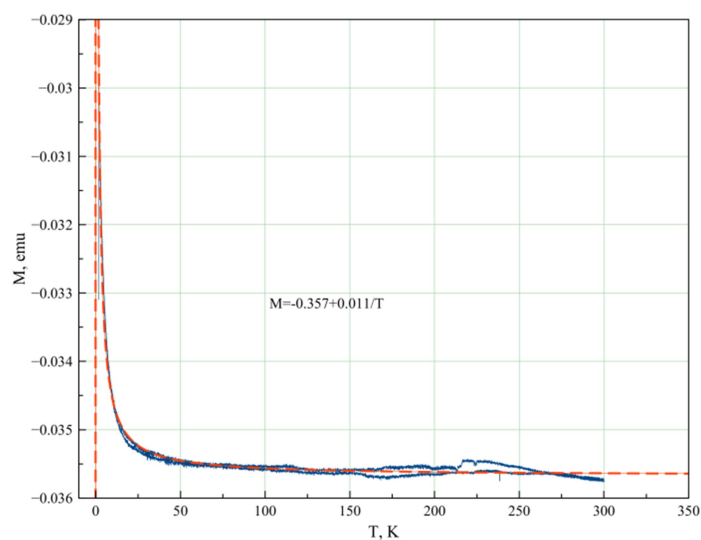


Рис.3.1.5б. Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости образца на рис.3.1.5а.

### 3.1.3. Образец $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 3\%\text{V}$ – магнитные свойства out-of-plane

На рисунке 3.1.6а представлены зависимости магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца и при различной температуре образца. Она имеет смешанный вид, поэтому была разложена на линейную (Рис.3.1.6б) и нелинейную (Рис.3.1.6в) составляющие. Линейная составляющая имеет преимущественно диамагнитный характер с резким изменением на парамагнитный при температуре 55К. Диамагнитный вклад в восприимчивость при 2К меньше чем при 100К и 300К.

Нелинейный вклад (Рис.3.1.6в) представляет собой s-образную зависимость с гистерезисом (Рис.3.1.6г), характерную для ферромагнетиков. При этом ферромагнитная составляющая наблюдается и при комнатной температуре. Ее вклад в зависимость не меняется при понижении температуры от 300K до 50K, но при дальнейшем понижении температуры до 2K вклад ферромагнитной составляющей значительно возрастает.

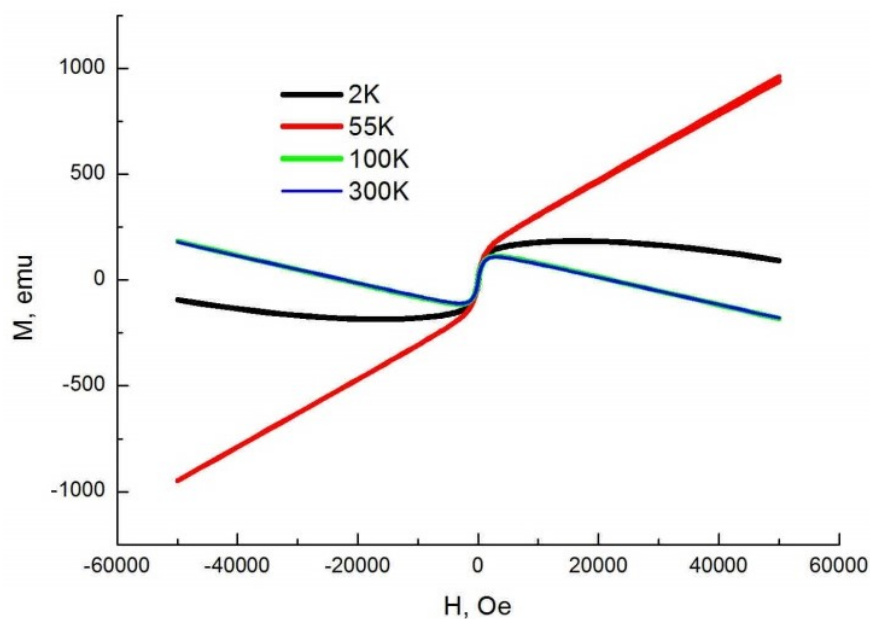


Рис.3.1.6а. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

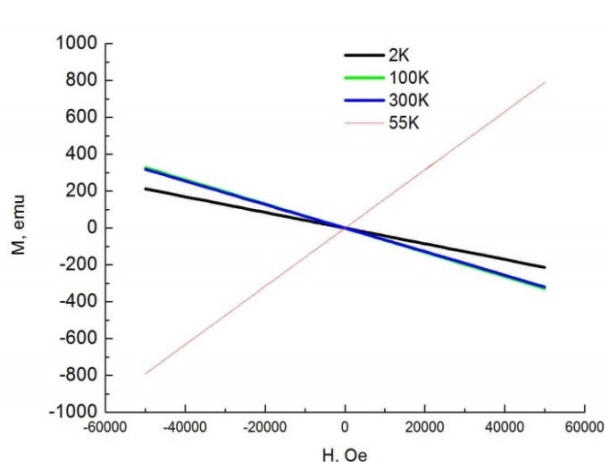


Рис.3.1.6 б. Линейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

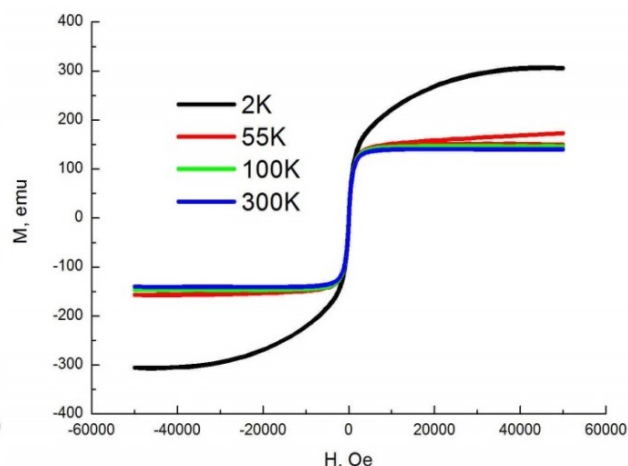


Рис.3.1.6 в. Нелинейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

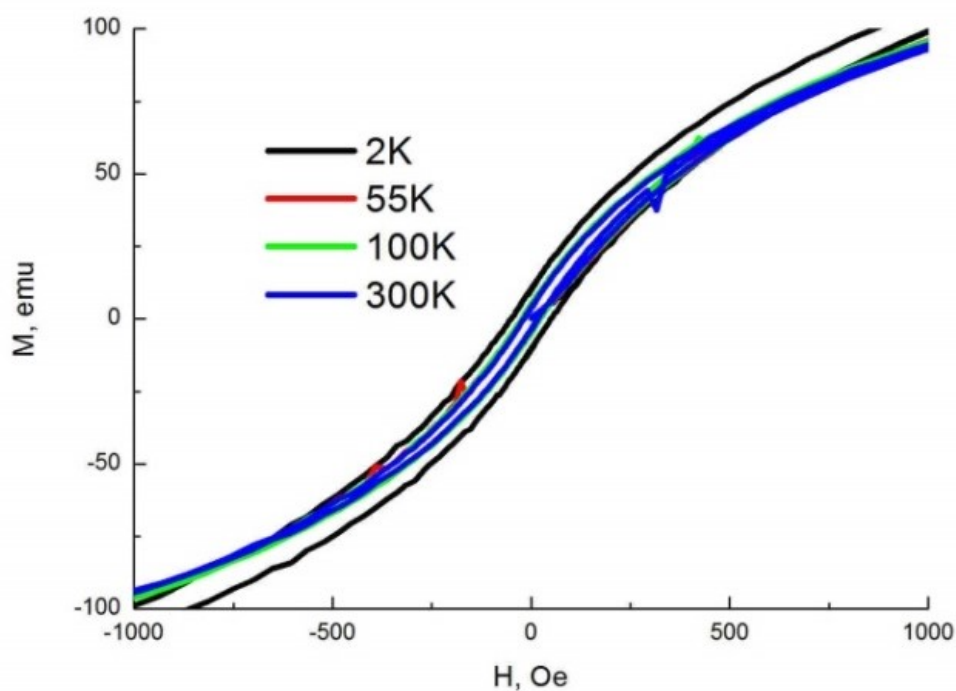


Рис.3.1.6 г. Петли гистерезиса при разных температурах (рис.3.1.6в с увеличенным масштабом).

Из петель гистерезиса были получены магнитные характеристики образца – коэрцитивное поле, магнитный момент насыщения и остаточный магнитный момент. Зависимость этих свойств от температуры представлена на рис.3.1.7, рис.3.1.8 и рис.3.1.9. Видно, что при понижении температуры до 2К все магнитные свойства образца усиливаются.

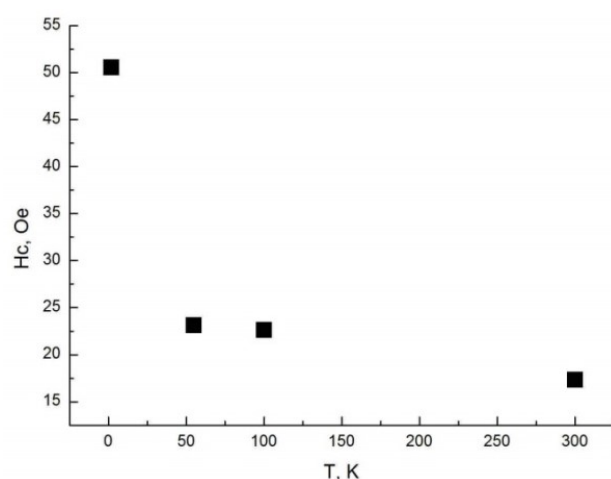


Рис.3.1.7. Температурная зависимость коэрцитивного поля образца.

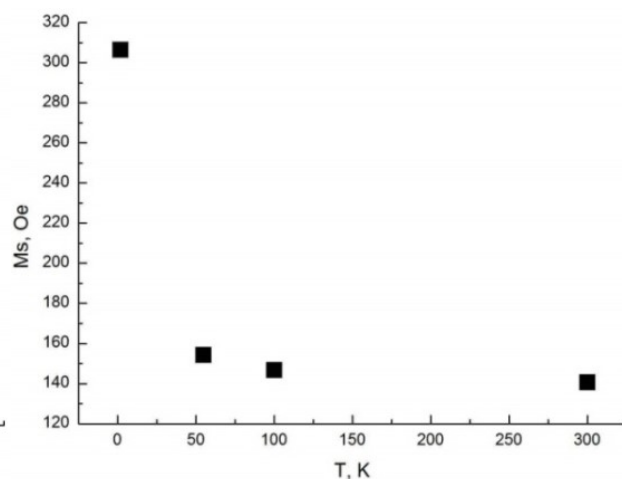


Рис.3.1.8. Температурная зависимость магнитного момента образца в насыщении.



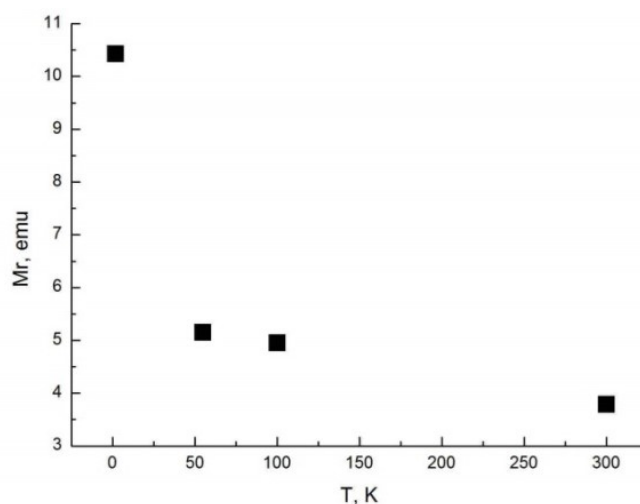


Рис.3.1.9. Температурная зависимость остаточного магнитного момента образца.

На рисунке 3.1.10 а и б представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца и при разных значениях внешнего магнитного поля. Кривые лежат в области положительных значений и зависят от температуры характерным для парамагнетиков образом.

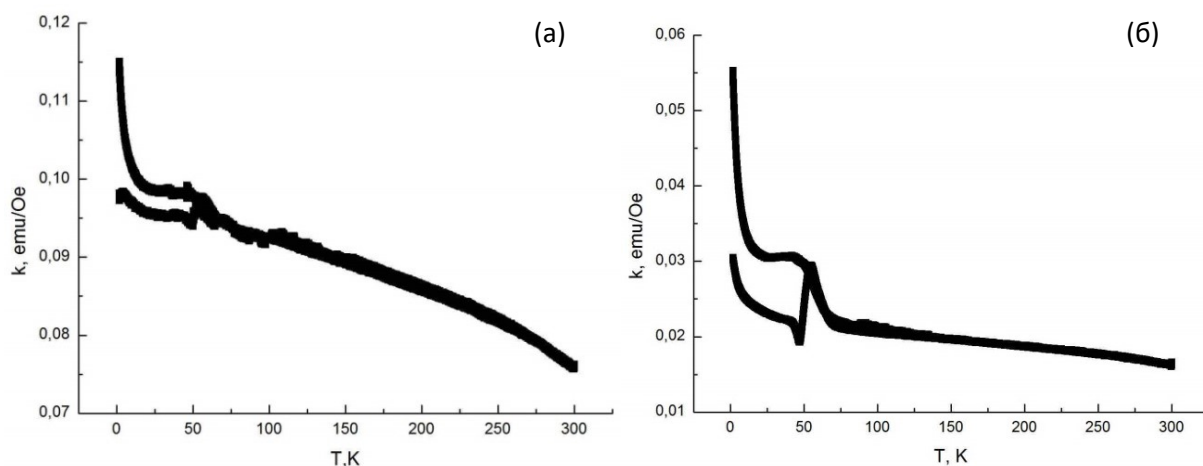


Рис.3.1.10. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. (а) – напряженность поля 1Тл, (б) – напряженность поля 5Тл..

Магнитная восприимчивость на рис.3.1.10а растет с понижением температур, вероятно из-за того, что напряженности поля 1Тл не достаточно для насыщения образца. Этого роста нет при увеличении напряженности приложенного магнитного поля до 5Тл, так как этого поля достаточно для

насыщения образца. На обеих зависимостях в области температур 50-55K виден резкий скачек восприимчивости. Парамагнитный вклад описывается законом Кюри-Вейса (рис.3.1.10в, красная линия) с температурой Кюри-Вейса 8.56K.

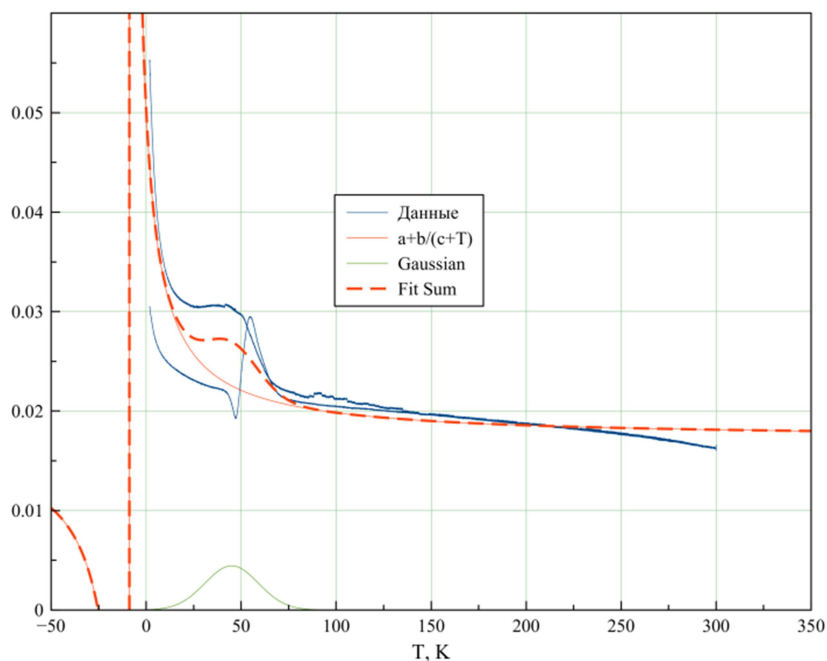


Рис.3.1.10в Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости образца на рис.3.1.10б.

### 3.2 Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$

Следующим объектом исследования был выбран образец топологического изолятора со стехиометрией  $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ , выращенный тем же модифицированным методом Бриджмена. В качестве магнитной примеси снова выступает ванадий. Исследование фазового состава показало, наличие в образце не только фазы основного вещества, но и фазы Bi и Se (Рис.3.2) в сумме не более 8% образца. Основная фаза по данным рентгеновской дифракции имеет стехиометрический состав  $\text{Bi}_2\text{Se}(0.5)\text{Te}(2.5)$  с пространственной группой симметрии  $R\text{-}\bar{3}m(166)$  и параметрами ячейки  $a=4.3449$ ,  $b=4.3449$ ,  $c=30.2783$ .

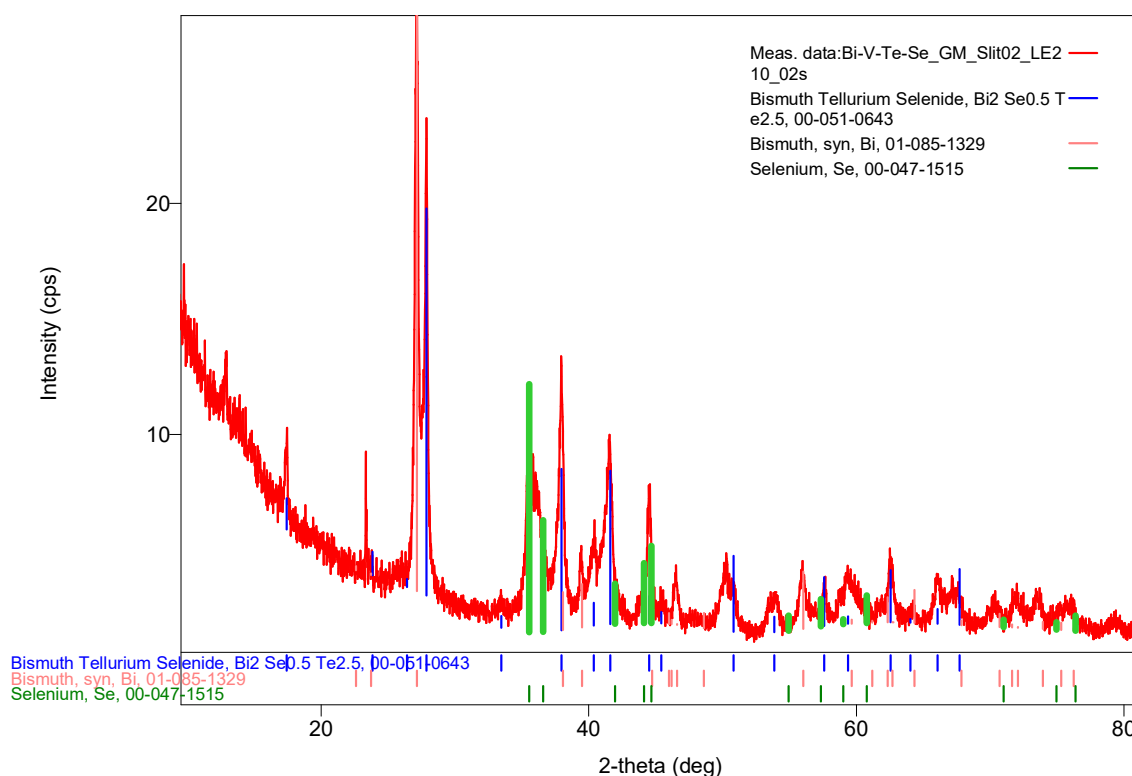


Рис.3.2. Данные рентгенофазового анализа. Красная линия – измеренные данные, синие – пики  $\text{Bi}_2\text{Te}(2.5)\text{Se}(0.5)$ , розовые – Bi, зеленые – Se.

### 3.2.1. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – результаты ФЭС

На рисунке 3.2.1 представлены результаты фотоэлектронной спектроскопии внутренних уровней. Для получения спектра использовался пучок фотонов с энергией 100 эВ. Сравнивая экспериментальные и теоретические данные из атласа данных ФЭС, левые пики на рисунке 3.2.1 можно соотнести с атомами теллура, правые – висмуту. Пиков ванадия вновь не видно, вероятно из-за слишком малой концентрации на поверхности.

На рисунке 3.2.2 представлена дисперсия электронных состояний валентной зоны образца при энергии фотонов 100эВ и температуре – 1К. Для детализации электронных состояний вблизи поверхности образца также была получена зависимость энергии электронов от волнового вектора при энергии падающих фотонов 30 эВ и при разной температуре – рис.3.2.3. Зависимость имеет линейный вид конуса Дирака, характерный для интересующих нас

топологических состояний. Точка Дирака располагается ниже уровня Ферми на величину около 0.36 эВ. Также на рис.3.2.3б четко видны состояния зоны проводимости.

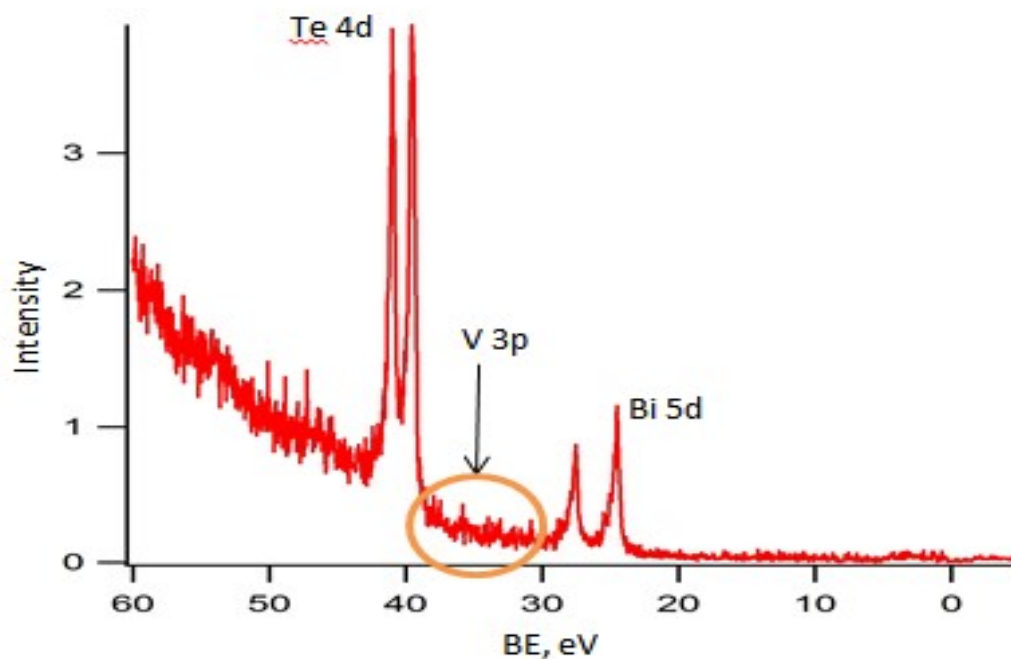


Рис.3.2.1. Внутренние уровни образца. Энергия фотонов 100 эВ.

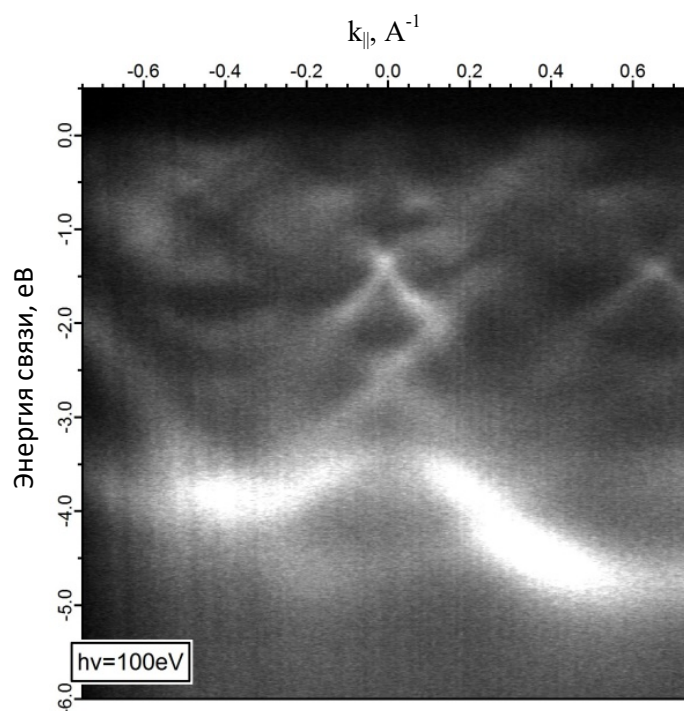


Рис.3.2.2. Дисперсия состояний в валентной зоне образца при энергии фотонов 100эВ.

На рис.3.2.4 представлена дисперсия поверхностных состояний при облучении образца циркулярно поляризованным пучком фотонов. Видна разница в интенсивности ветвей при разных направлениях поляризации.

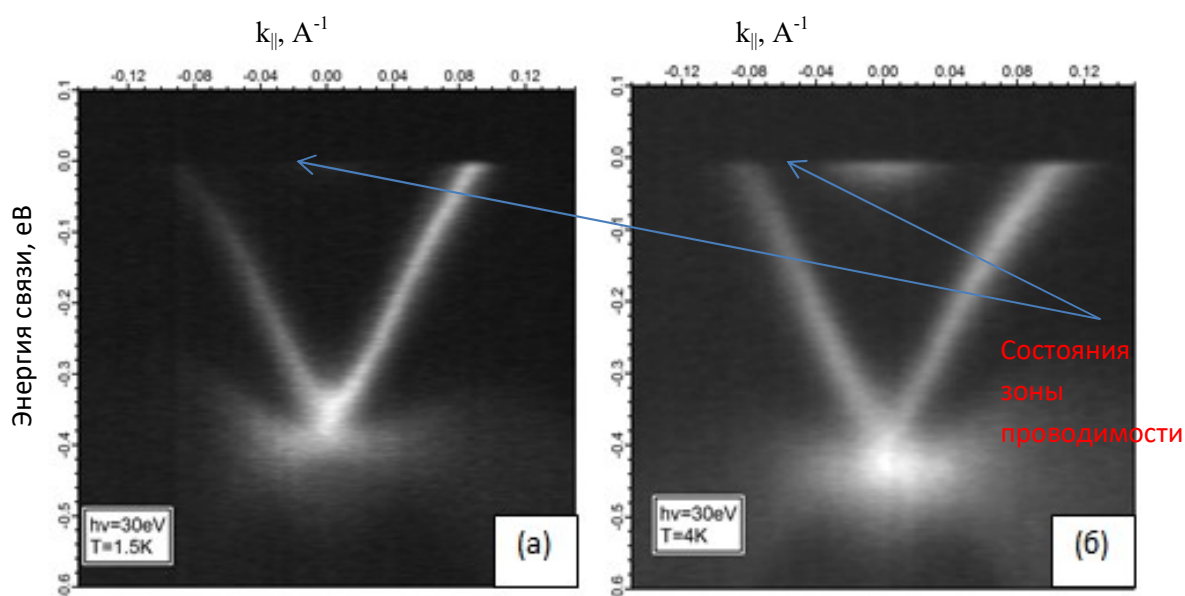


Рис.3.2.3. Дисперсия поверхностных состояний образца при энергии фотонов 30 эВ и разной температуре: (а) –  $T=1.5K$ , (б) –  $T=4K$ .

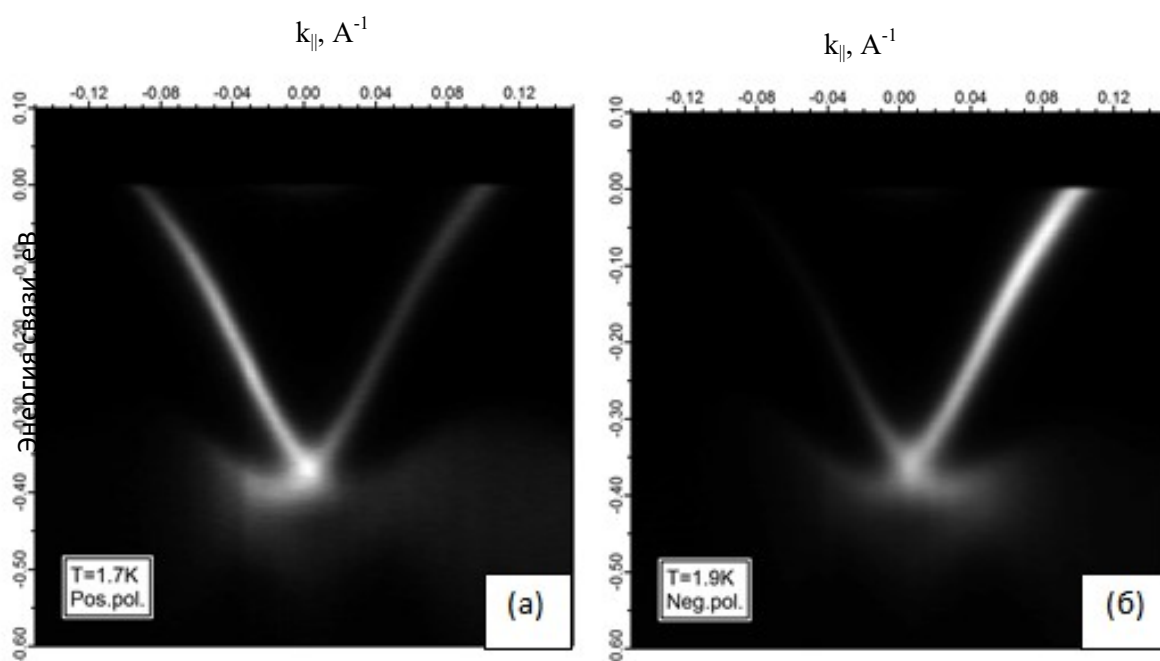


Рис.3.2.4. Дисперсия поверхностных состояний образца при энергии фотонов 30 эВ и разной поляризации: (а) – правая поляризация, (б) – левая поляризация.

На рис.3.2.5 представлен вертикальный профиль дисперсии поверхностных состояний, проведенный на рис.3.2.4а в  $\Gamma$ -точке, и его разложение на составляющие. В точке Дирака наблюдается открытие запрещенной зоны шириной около 40мэВ.

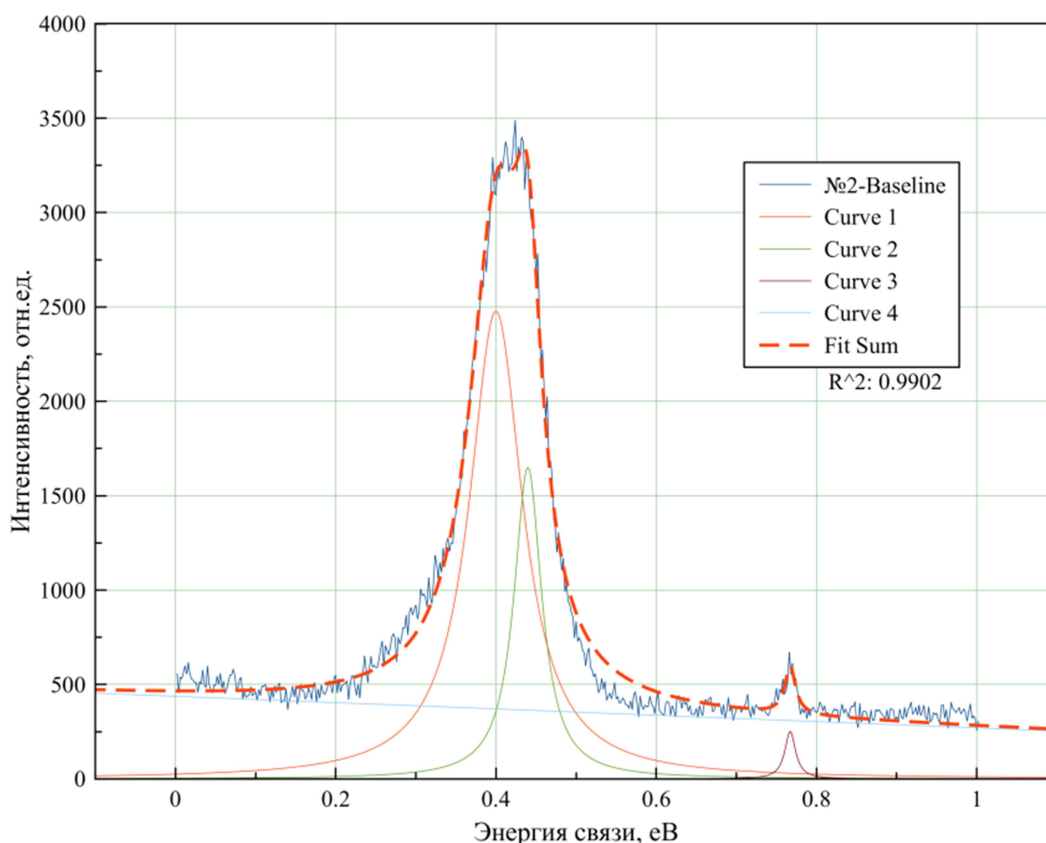


Рис.3.2.5. Разложение вертикального профиля дисперсии поверхностных состояний, проведенного в  $\Gamma$ -точке..

### 3.2.2. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – магнитные свойства *in-plane*

На рисунке 3.2.6а представлены зависимости магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца и при различной температуре образца. Она имеет смешанный вид, поэтому была разложена на линейную (Рис.3.2.6б) и нелинейную (Рис.3.2.6в) составляющие. Линейная составляющая имеет преимущественно диамагнитный характер с изменением на парамагнитный

при температуре 50K. Диамагнитный вклад в восприимчивость примерно одинаков при разных температурах.

Нелинейный вклад (Рис.3.2.6в) представляет собой s-образную зависимость с гистерезисом (Рис.3.2.6г), характерную для ферромагнетиков. При этом ферромагнитная составляющая наблюдается и при комнатной температуре. Ее вклад в зависимость не меняется при понижении температуры от 300K до 50K, но при дальнейшем понижении температуры до 2K вклад ферромагнитной составляющей значительно возрастает.

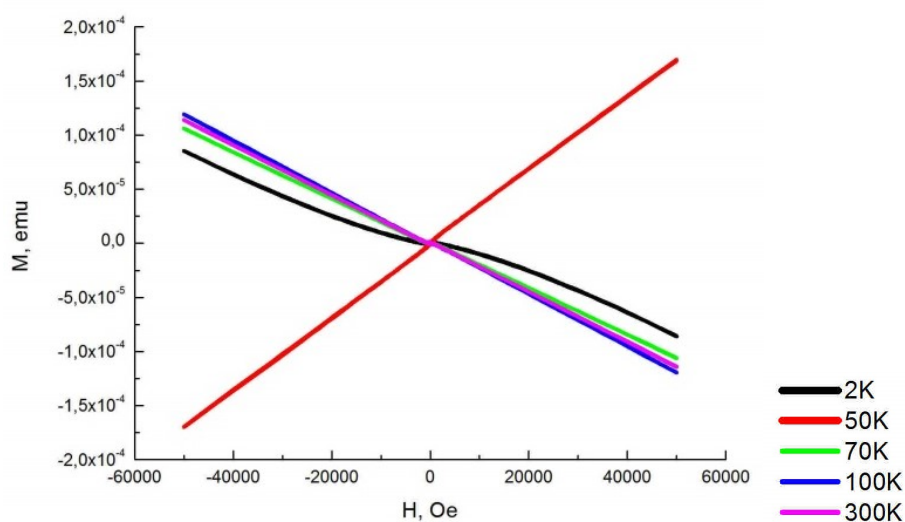


Рис.3.2.6а. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца.

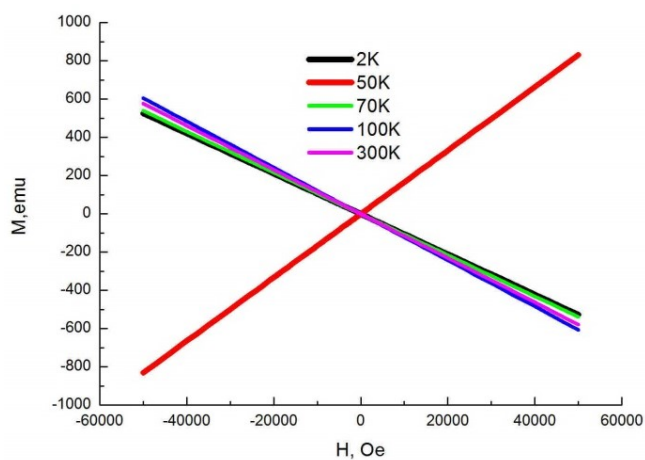


Рис.3.2.6 б. Линейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца.

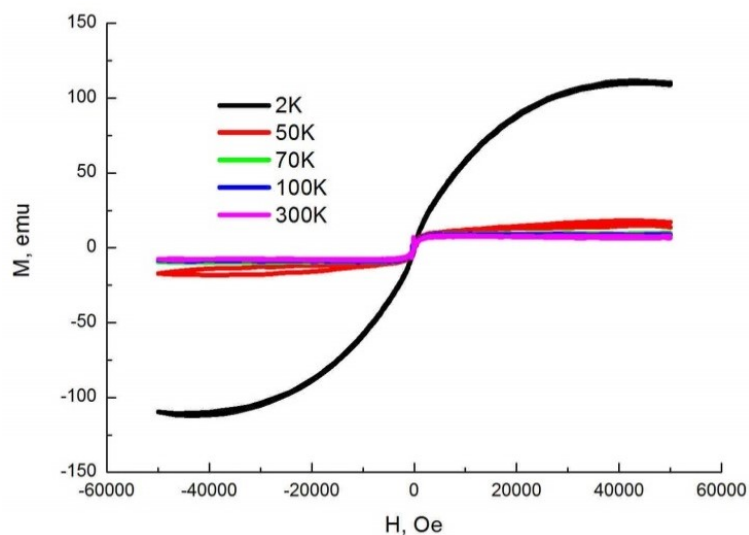


Рис.3.2.6 в. Нелинейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца.

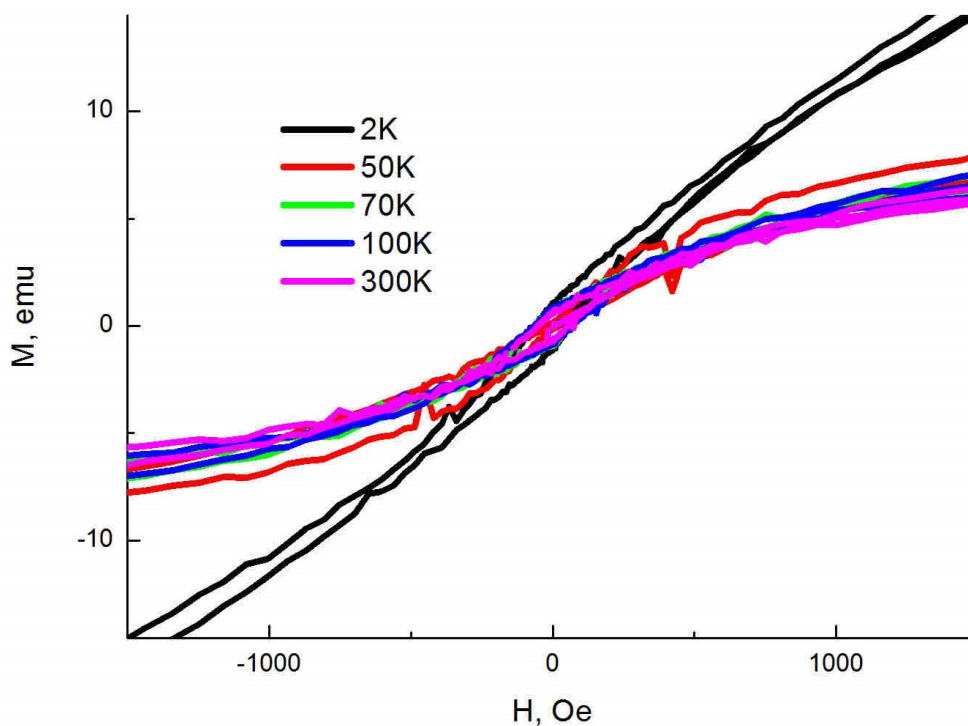
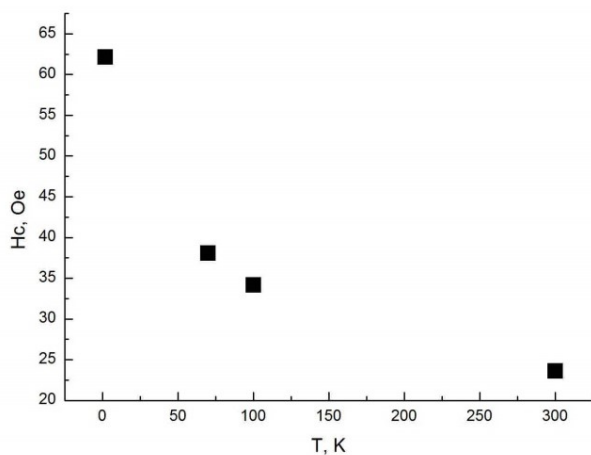


Рис.3.2.6 г. Петли гистерезиса при разных температурах (рис.3.2.6в при увеличении масштаба).

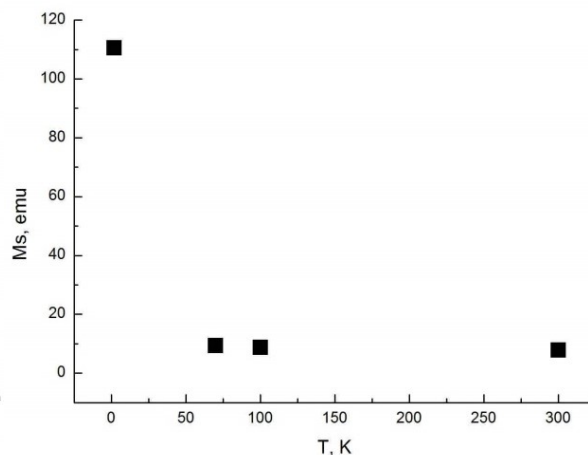
Из петель гистерезиса были получены магнитные характеристики образца – коэрцитивное поле, магнитный момент насыщения и остаточный магнитный момент. Зависимость этих свойств от температуры представлена на рис.3.2.7, рис.3.2.8 и рис.3.2.9 соответственно. Видно, что, как и у первого



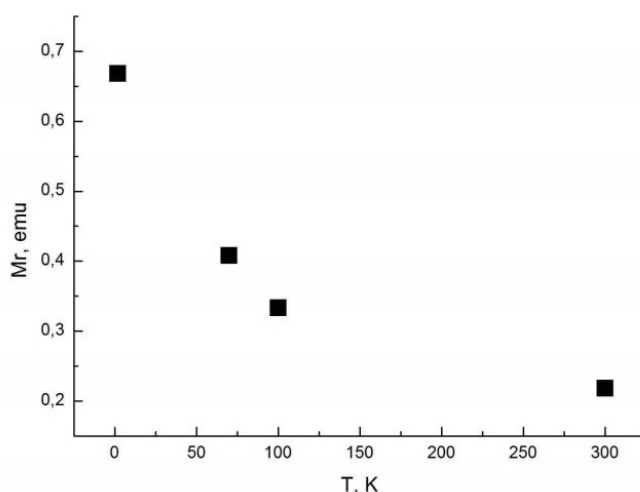
образца, при понижении температуры все значения всех магнитных свойств образца возрастают.



*Рис.3.2.7. Температурная зависимость коэрцитивного поля образца.*



*Рис.3.2.8. Температурная зависимость магнитного момента образца в насыщении.*



*Рис.3.2.9. Температурная зависимость остаточного магнитного момента образца.*

На рисунке 3.2.10а представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца. При высоких температурах зависимость лежит в области отрицательных значений, а с понижением температуры растет парамагнитный вклад и значения магнитной восприимчивости становятся положительными. В области температур 50-55K виден резкий

скачек восприимчивости. Парамагнитный вклад описывается законом Кюри-Вейса (рис.3.2.10б, красная линия) с температурой Кюри-Вейса 2.63К.

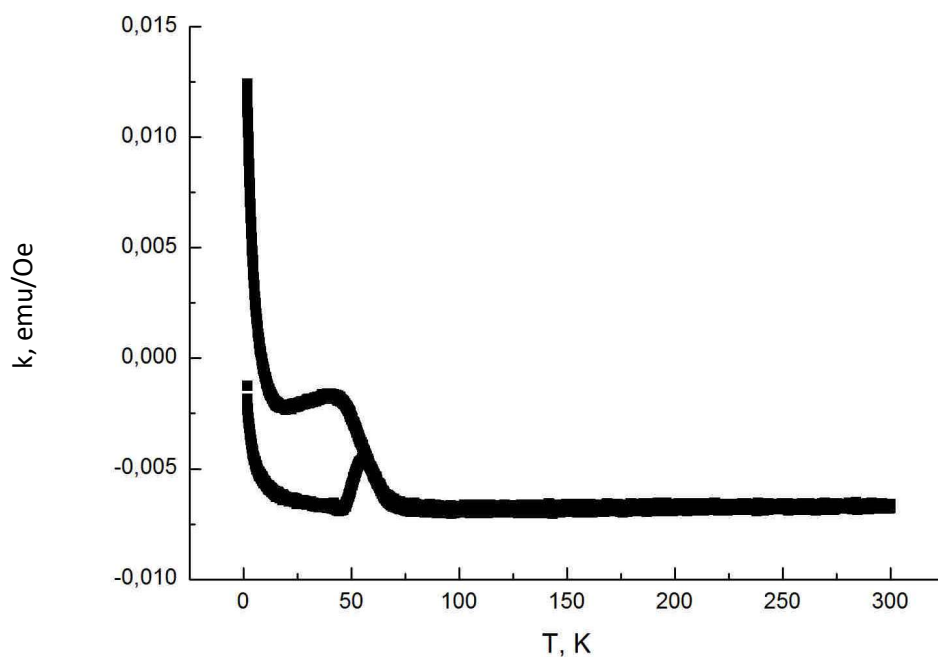


Рис.3.2.10а. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца. Напряженность поля 1Тл.

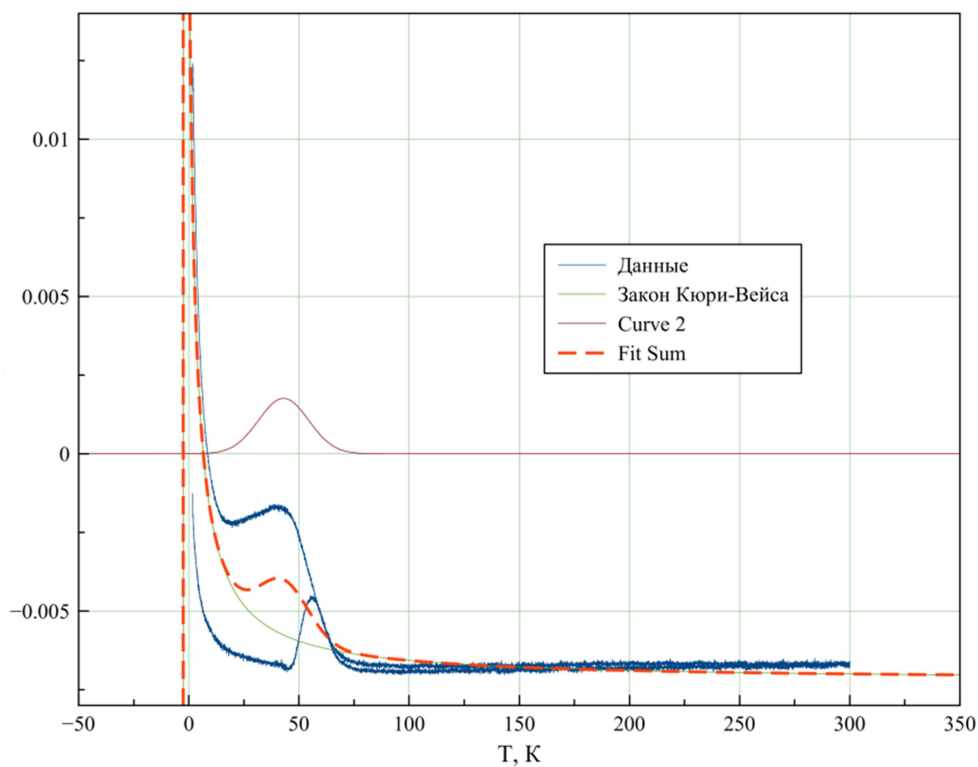


Рис.3.2.10б Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости образца на рис.3.2.10а.

### 3.2.3. Образец $\text{Bi}(1.97)\text{V}(0.03)\text{Te}(2.4)\text{Se}(0.6)$ – магнитные свойства out-of-plane

На рисунке 3.2.11 представлена зависимость магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Она имеет диамагнитный характер и слабо меняется с температурой. На рисунке 3.2.12 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца. Зависимость имеет сложный вид, однако при температуре ниже 10 К, зависимость хорошо описывается законом Кюри, характерным для парамагнетика. При температуре 50-55К вновь наблюдается скачек восприимчивости.

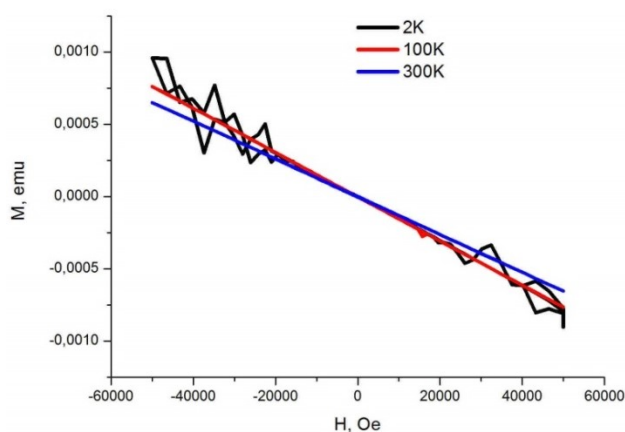


Рис.3.2.11. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

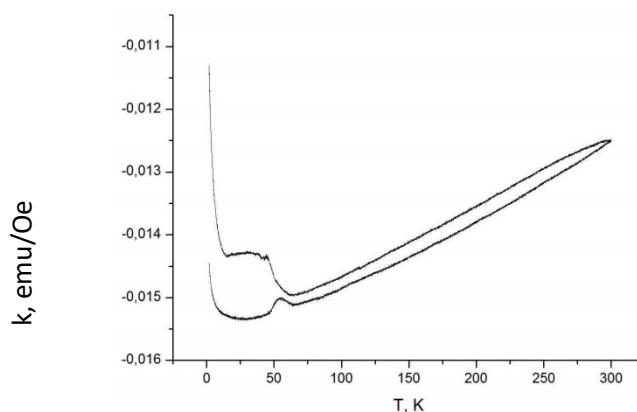


Рис.3.2.12 Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Напряженность поля 1Тл.

### 3.3 Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$

Следующий образец был выращен также методом Бриджмена со стехиометрией  $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ . Изменение стехиометрии приводит к изменению положения уровня ферми на поверхности. В качестве магнитной примеси снова выступает ванадий. Данные рентгенофазового анализа представлены на рис.3.3. Эти данные свидетельствуют о высоком качестве образца, так как была обнаружена лишь фаза  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с пространственной группой симметрии  $R\text{-}3\text{m}(166)$  и параметрами ячейки  $a=4.3422213$ ,  $b=4.3422213$ ,  $c=30.5223567$ .

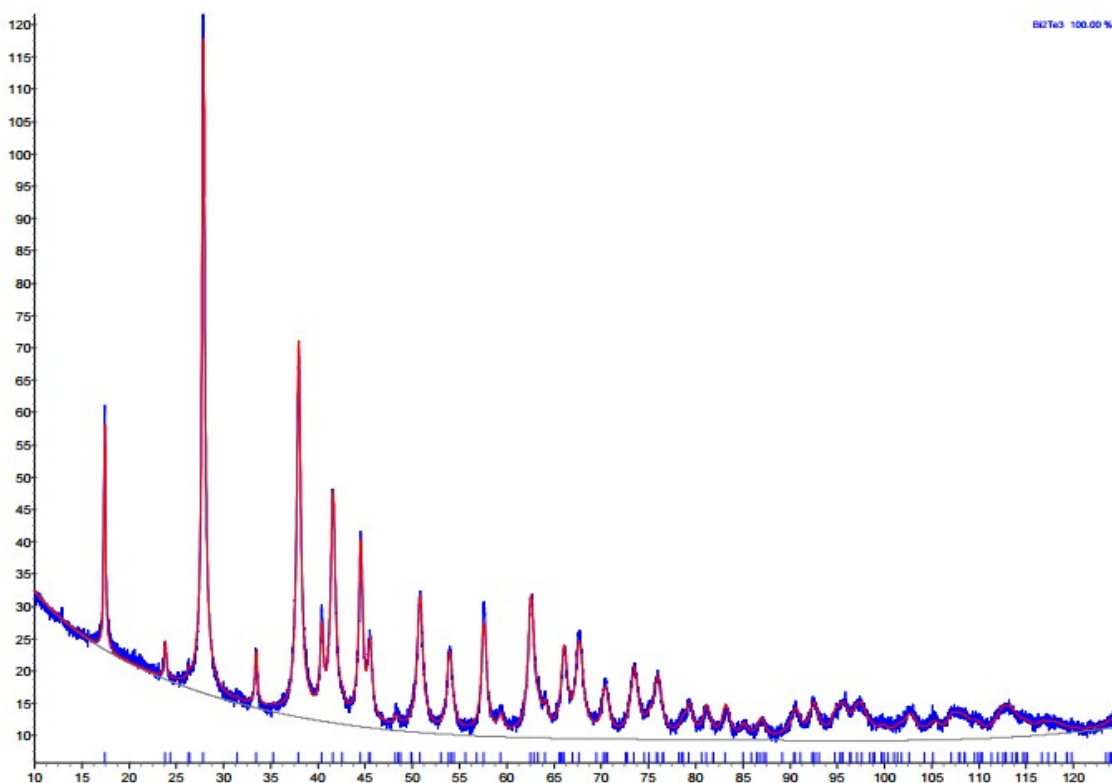


Рис.3.3. Данные рентгенофазового анализа. Синяя линия – данные полученные после измерений, красная – данные из атласа рентгенофазового анализа.

#### 3.3.1. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – результаты ФЭС

Для детализации электронных состояний вблизи поверхности образца была получена зависимость энергии электронов от волнового вектора при близкой энергии падающих фотонов и при разной температуре – рис.3.3.1.

Зависимость имеет линейный вид конуса Дирака, характерный для интересующих нас топологических состояний. Точка Дирака располагается ниже уровня Ферми на величину около 0.065 эВ. Состояния зоны проводимости не видны. На рис.3.3.2 представлен вертикальный профиль дисперсии поверхностных состояний, проведенный в  $\Gamma$ -точке, и его аппроксимация. В точки Дирака наблюдается открытие запрещенной зоны 29мэВ и 24мэВ при температуре 1К и 60К соответственно.

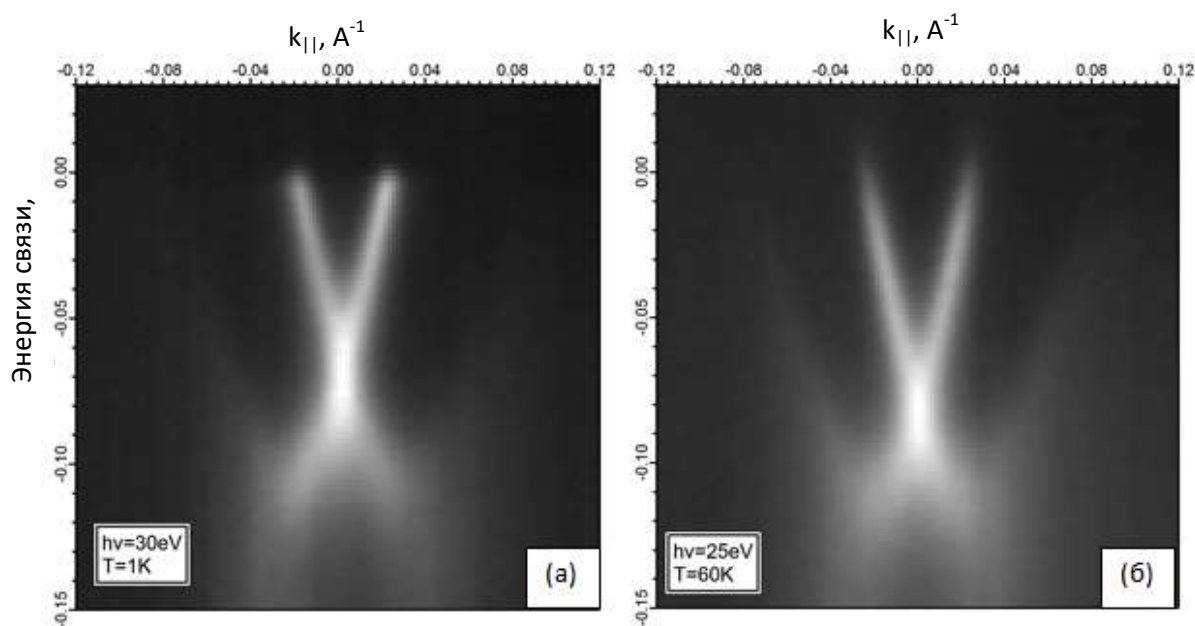


Рис.3.3.1. Дисперсия поверхностных состояний образца при разной температуре:

(a) –  $T=1K$ , (б) –  $T=60K$ .

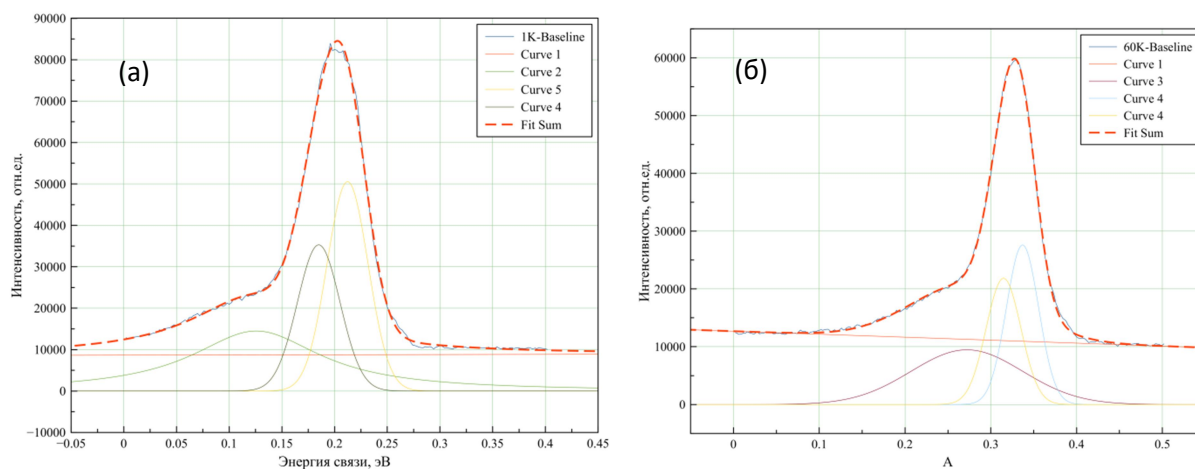


Рис.3.3.2 Аппроксимация вертикального профиля дисперсии поверхностных состояний, проведенного в  $\Gamma$ -точке: (a) –  $T=1K$ , (б) –  $T=60K$ .

### 3.3.2. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – магнитные свойства in-plane

На рисунке 3.3.3а представлены зависимости магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца и при разных температурах. При 300К зависимость имеет чисто диамагнитный характер, в то время как при 2К кривая намагничивания имеет s-образный вид. На рис.3.3.3б показано наличие петли. На рис.3.3.3а видно, что первоначальная кривая намагничивания не совпадает с полученной в дальнейшем петлей. При первоначальном намагничивании образца происходит скачек намагниченности при достижении напряженности поля около 4.5Тл, затем петля идет нормальным образом.

На рисунке 3.3.4 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля параллельно плоскости образца. Зависимость имеет парамагнитный характер и описывается законом Кюри.

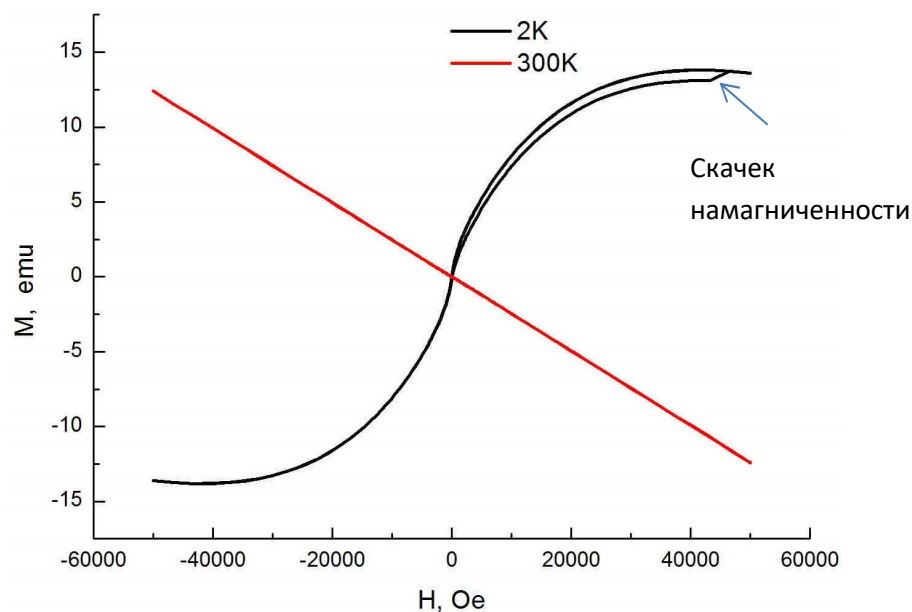


Рис.3.3.3а. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца.

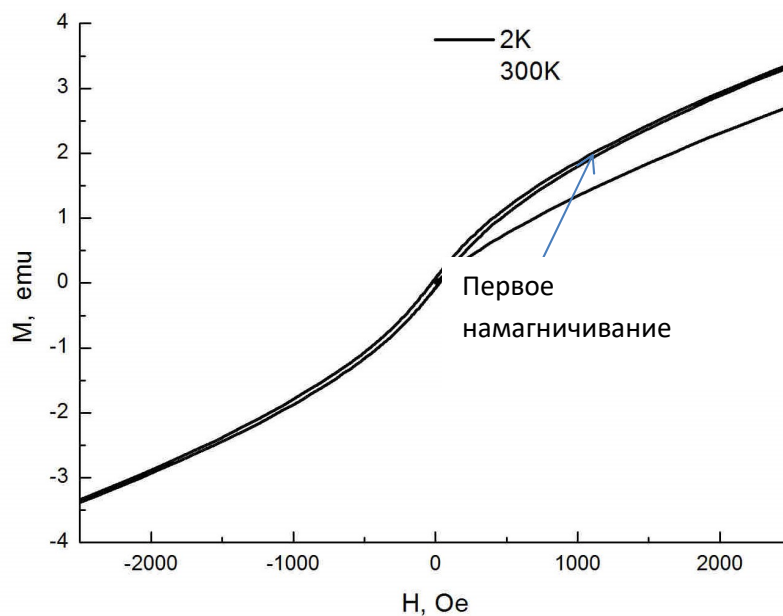


Рис.3.3.36. Петля гистерезиса при температуре 2K (рис.3.3.3а в увеличенном масштабе).

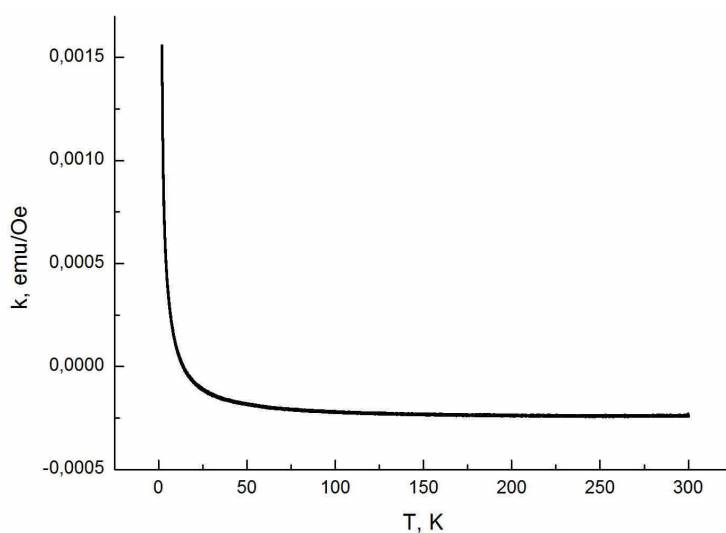


Рис.3.3.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении внешнего магнитного поля параллельно плоскости образца. Напряженность поля 1Тл.

### 3.3.3. Образец $\text{Bi}(1.3)\text{V}(0.04)\text{Sb}(0.66)\text{Te}_3$ – магнитные свойства out-of-plane

На рисунке 3.3.5а представлена зависимость магнитного момента образца от магнитного поля при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Она имеет смешанный вид, поэтому была разложена на линейную (Рис.3.3.5б) и нелинейную (Рис.3.3.3в) составляющие. Линейная составляющая имеет диамагнитный характер.

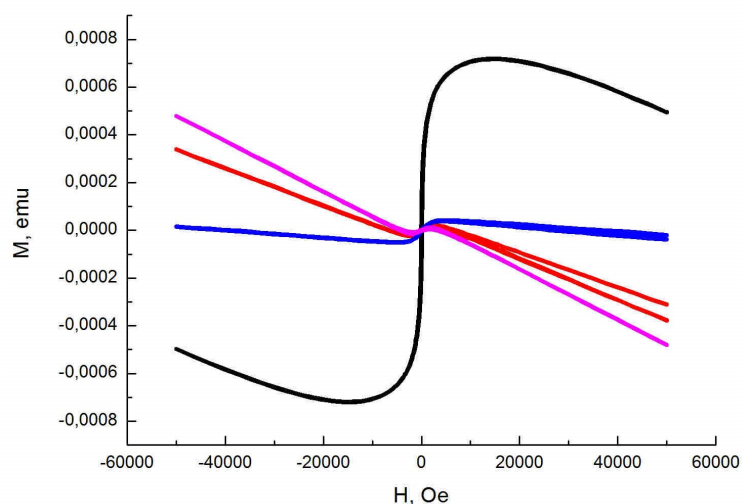


Рис.3.3.5а. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

Нелинейный вклад (Рис.3.3.5в) представляет собой s-образную зависимость, но четкую петлю гистерезиса, характерную для ферромагнетиков, удалось получить только при температуре 2К (Рис.3.3.5г). При этом s-образная составляющая наблюдается и при комнатной температуре. Ее вклад в зависимость не меняется при понижении температуры от 300К до 50К, но при дальнейшем понижении температуры до 2К вклад этой составляющей значительно возрастает.

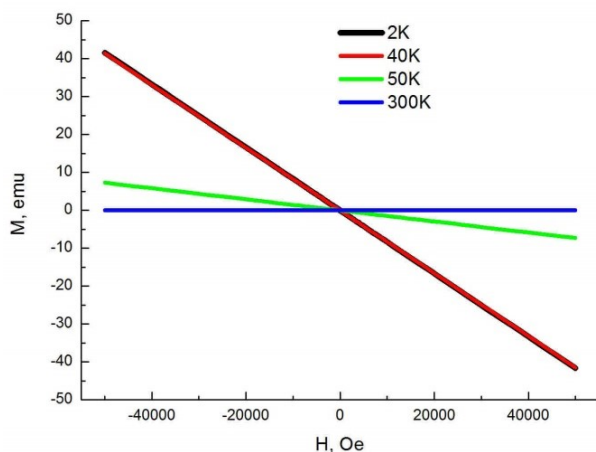


Рис.3.3.5б. Линейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.

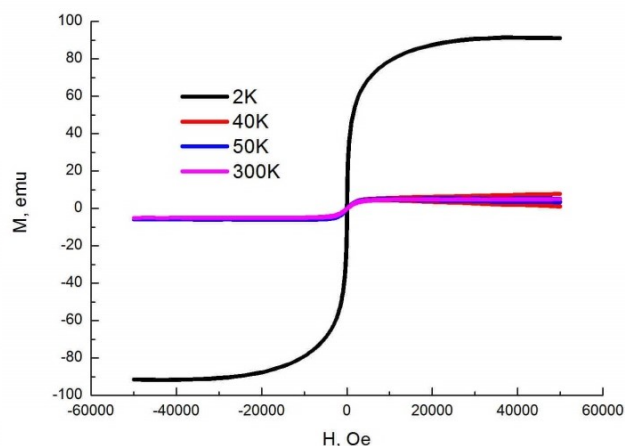
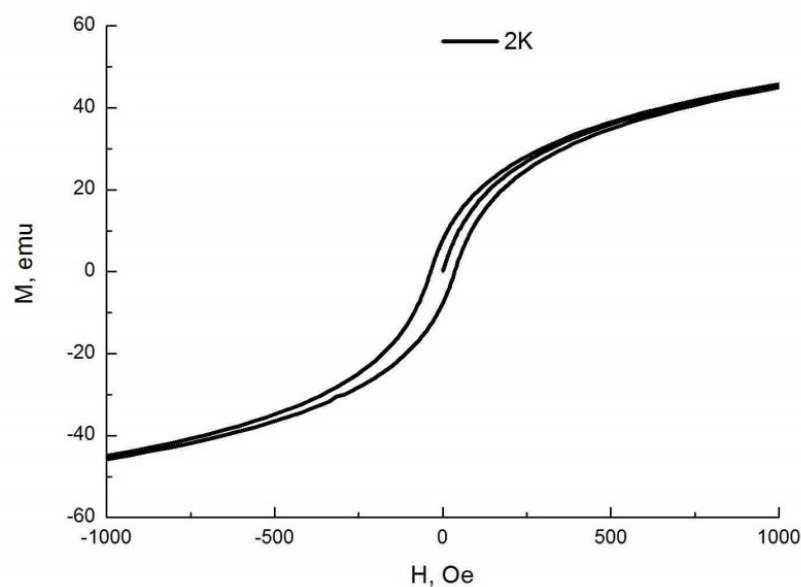


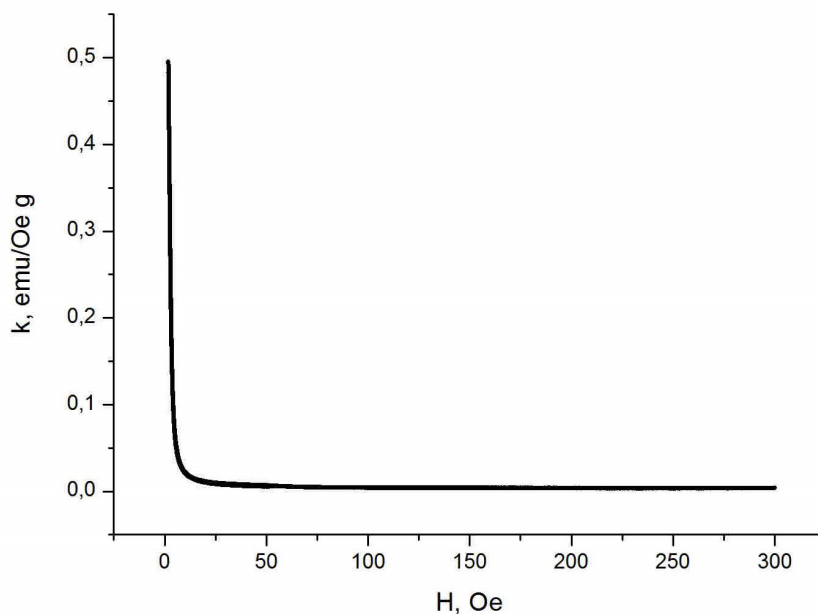
Рис.3.3.5в. Нелинейная составляющая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца.





*Рис.3.3.5г. Петля гистерезиса при температуре 2К (рис.3.3.5в в увеличенном масштабе).*

На рисунке 3.3.6 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Зависимость имеет парамагнитный характер, описывается законом Кюри-Вейса с температурой Кюри-Вейса 2.51К.



*Рис.3.3.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Напряженность поля 1Тл.*

### 3.4. Обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было обнаружено, что в образце №1 и №3 присутствует только фаза основного вещества, а в образце №2 кроме фазы основного вещества присутствует не больше 8% фазы  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$ . Таким образом, в образцах отсутствуют включения соединений висмута, которые могут в значительной степени влиять на магнитные свойства образцов. Магнитные свойства обуславливаются наличием атомов ванадия в решетке топологических изоляторов.

На полученных для образцов спектрах внутренних уровней видны только атомы основного вещества, атомы примеси не видны, вероятнее всего из-за их малой концентрации на поверхности. Электронная структура поверхностных состояний всех образцов имеет вид соответствующий поверхностным состояниям в топологическом изоляторе. Зависимость энергии электронов от волнового вектора везде имеет линейный вид конуса Дирака. Дисперсия поверхностных состояний образцов №2 и №3, в которых уровень Ферми на поверхности лежит выше точки Дирака, имеет запрещенную зону. При этом детектирование запрещенной зоны, вероятно, осложняется образованием внутри нее краевых состояний, которые будут «засвечивать» запрещенную зону.

Исследованные свойства образцов кратко представлены в таблице 1. Все образцы имеют нелинейные полевые зависимости намагниченности, но направление, в котором обнаруживается нелинейность кривой намагничивания, различно для всех образцов. Нелинейная магнито-полевая зависимость намагниченности не может быть обусловлена явлением насыщения парамагнетизма, так как поле насыщения во всех образцах практически не зависит от температуры, а в случае насыщения парамагнетизма эта зависимость была бы линейной. При этом нелинейные кривые намагниченности имеют петли гистерезиса.

Таблица 1. Магнитные свойства образцов.

Образец	Запрещенная зона топологических состояний	Перпендикулярно поверхности ( $H \parallel C_3$ )		Параллельно поверхности ( $H \perp C_3$ )	
		Петля гистерезиса	Температурная зависимость восприимчивости	Петля гистерезиса	Температурная зависимость восприимчивости
$Sb_2Te_3+3\%V$	Не видна (см.3.1.1)	Есть при всех $T$ (см.3.1.3)	Кюри-Вейс $\theta \sim 8-9K$ (см.3.1.3)	Не наблюдается (см.3.1.2)	Кюри (см.3.1.2)
$Bi(1,97)V(0,03)Te(2,4)Se(0,6)$	40мЭв (см.3.2.1)	Не наблюдается (см.3.2.3)	Кюри (см.3.2.3)	Есть при всех $T$ (см.3.2.2)	Кюри-Вейс $\theta \sim 2-3K$ (см.3.2.2)
$Bi(1.3)V(0.04)Sb(0.66)Te_3$	25-30мЭв (см.3.3.1)	Есть при всех $T$ (см.3.3.3)	Кюри-Вейс $\theta \sim 2-3K$ (см.3.3.3)	Есть при 2К, нет при 300 (см.3.3.2)	Кюри (см.3.3.2)

Образец №1 демонстрирует ферромагнитное поведение при приложении поля перпендикулярно поверхности образца даже при всех значениях температуры от 2К до 300К. Во втором образце ферромагнитное поведение полевой зависимости намагниченности проявляется при направлении параллельном поверхности образца, так же во всем диапазоне температур. Однако стоит отметить, что в виду малости образца и конструкционных особенностей установки, образец мог не попасть в область катушки SQUIDa . В этом случае полученный сигнал является сигналом не от образца, а от кварцевого держателя. В образце №3 петля гистерезиса при температуре образца 2 К была зарегистрирована как при приложении поля перпендикулярно и параллельно, но при 300К ферромагнитное поведение наблюдается только в направлении перпендикулярном поверхности образца. При понижении температуры до 2К у всех зависимостей видна четкая петля гистерезиса и резко возрастает намагниченность в насыщении. Так же с

понижением температуры растут и другие магнитные характеристики, что говорит об усилении ферромагнитного взаимодействия в системе.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов №1 и №3 при приложении поля в направлении перпендикулярном поверхности и образца №2 при приложении поля в направлении параллельном поверхности описываются законом Кюри-Вейса с положительными температурами Вейса, что также говорит о ферромагнитной природе образцов. Однако эти температуры лежат в диапазоне до 10К, что не согласуется с тем, что ферромагнетизм наблюдается и при больших температурах.

Некоторые температурные зависимости магнитной восприимчивости имеют особенности в районе 40-55К. Эти особенности согласуются с резкими изменениями в полевой зависимости намагниченности образцов при 50К. Однако эти особенности скорее всего не имеют отношения к исследуемым системам и являются артефактами. Предположительно, наблюдаемые при 40-55К пики на температурных зависимостях магнитной восприимчивости образцов соответствуют процессу кристаллизации кислорода, попавшего в камеру установки или осевшему на образце. На рис.3.4.1 представлена фазовая диаграмма кислорода.

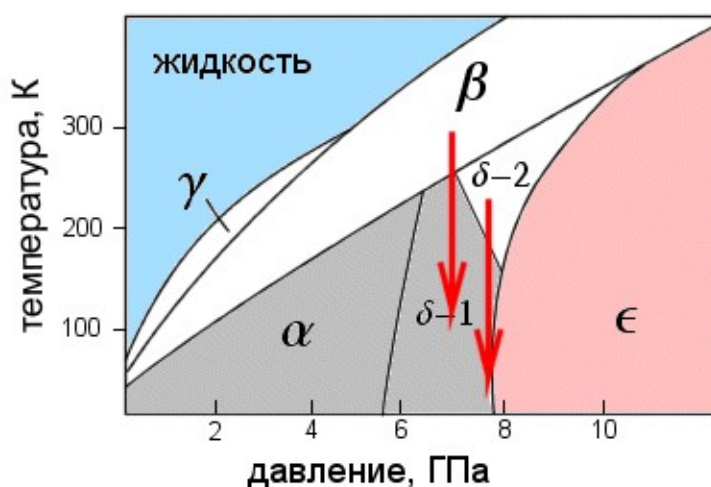


Рис.3.4.1. Фазовая диаграмма кислорода

Газообразный и жидкий кислород является парамагнетиком. При нормальных условиях кислород превращается в жидкость при температуре около 90К и при дальнейшем понижении температуры до 55К кристаллизуется в парамагнитную  $\gamma$ -фазу, затем при 43К переходит в так же парамагнитную  $\beta$ -фазу, а при температуре около 23К – в антиферромагнитную  $\alpha$ -фазу. Однако на основные магнитные свойства исследуемых топологических изоляторов, в частности на полевые зависимости намагниченности, он не может оказать значительного влияния, кроме как при температуре около 50К. Газообразный кислород парамагнетик, однако, его в камере очень мало, поэтому в область катушки-детектора попадает слишком мало вещества, чтобы оказать значительное влияние на магнито-полевые или температурные зависимости. Кристаллизация кислорода происходит на границе раздела сред, в том числе и на поверхности образца, и внутри детектора оказывается больше кислорода, поэтому мы видим скачек восприимчивости на температурной зависимости и смену наклона магнито-полевой зависимости при 50К. Однако после того как кислород переходит в антиферромагнитную фазу его влияние становится незначительным так как магнитная восприимчивость антиферромагнетика быстро убывает при понижении температуры ниже температуры Нееля (антиферромагнитного перехода). Исходя из всего выше изложенного, можно считать особенности при 50К на температурных и магнито-полевых зависимостях артефактами, не оказывающими значительного влияния на описание магнитных характеристик исследуемых топологических изоляторов.

Для того чтобы описать поведение образцов, можно предложить следующую систему. Известно, что трехмерные топологические изоляторы представляют из себя полупроводники с небольшой запрещенной зоной, на поверхности которых образуется двумерный электронный газ. То есть условно ТИ можно разделить на 2 фазы с разными физическими свойствами

– объем и поверхность. При этом поверхность имеет лучшую по сравнению с объемом проводимость. В то же время большинство исследований магнитных свойств полупроводников и ТИ говорит о том, что ферромагнитное и антиферромагнитное взаимодействие в них может быть обусловлено взаимодействием Рудермана-Киттеля-Косуи-Иосиды. Интенсивность этого взаимодействия зависит от концентрации носителей:

$$I_{nm}^{РККИ} \sim n_s^{4/3}$$

Предположим, что в наших образцах имеются 2 фазы – объем и поверхность. Согласно литературным данным, концентрация носителей в чистых трехмерных ТИ зависит от концентрации структурных дефектов и составляет величину порядка  $10^{19-21} \text{ см}^{-3}$ . Однако объемное легирование уменьшает концентрацию носителей до  $10^{16-18} \text{ см}^{-3}$ . При этом концентрация двумерного электронного газа на поверхности ТИ может составлять  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует объемной концентрации  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Тогда интенсивность РККИ взаимодействия на поверхности будет больше чем в объеме на 3-4 порядка. Это позволит ферромагнитной фазе на поверхности иметь более высокую температуру Кюри, по сравнению с температурой Кюри объема.

Мы наблюдаем ферромагнитное поведение кривой намагниченности при 300К, значит  $T_K$  поверхности выше 300К. Конечно, по сравнению с объемом поверхность очень мала, однако если парамагнетики имеют восприимчивость порядка  $10^{-6}-10^{-4} \text{ кг}^{-1}$ , то ферромагнетики могут иметь восприимчивость до  $10^6 \text{ кг}^{-1}$ . При понижении температуры петля практически не меняется. Стоит отметить то, что не меняется магнитный момент насыщения. Но при понижении температуры до 2К происходит переход объема в ферромагнитное состояние, и мы видим значительное увеличение магнитного момента насыщения, так как при ферромагнитном переходе значительно возрастает восприимчивость объема. Полученные магнито-полевые зависимости при разных температурах позволяют сказать, что  $T_K$

объема лежит в диапазоне от 50K до 2K. Это согласуется с полученными из температурных зависимостей восприимчивости о том, что  $T_K$  образцов №1, №2 и №3 равны 8.85K, 2.65K и 2.5K соответственно. При этом, так как фазовый переход поверхности лежит выше 300K, мы не увидим его влияния на температурной зависимости намагниченности.

Таким образом, образец можно условно разделить на 2 ферромагнитные фазы (рис.3.4.2) – объем с  $2 < T_K^o < 50K$  и поверхность с  $T_K^п > 300K$ .

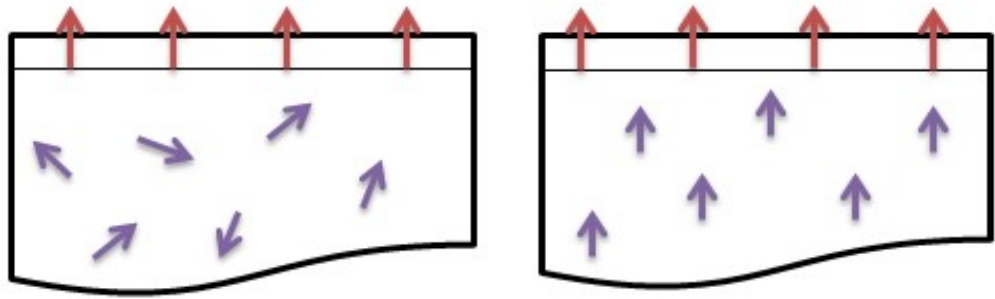


Рис.3.4.2 Модель магнитной структуры образца (а) - при 300K, (б) – при 2K. Стрелками показаны направления магнитных моментов атомов примеси на поверхности (красные) и в объеме (фиолетовые). Направление моментов выбрано случайно.

Известно, что РККИ-взаимодействие носит осциллирующий характер и в системе с таким взаимодействием может быть как ферромагнитное так и антиферромагнитное взаимодействие. Знак взаимодействия зависит от расстояния между магнитными ионами и в системах с двумерным электронным газом определяется следующей функцией

$$F(r) = \text{Sin}(2k_F r) / (2k_F r)^2$$

где  $k_F$  – волновой вектор носителей на уровне Ферми,  $r$  – расстояние между магнитными ионами.

Для образцов №1, №2 и №3 волновые векторы носителей на уровне Ферми соответственно равны  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  и  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . На рисунке 3.4.3 представлены графики функции  $F(r)$  для разных образцов.

Расстояние между ионами можно оценить исходя их концентрации примеси и постоянных решеток. Тогда в 1 образце это расстояние примерно равно 4,5А, во 2 и 3 образцах – 9А. при этих значениях расстояния для всех трех образцов значение  $F(r)$  больше нуля (рис.3.4.3). Таким образом, для поверхности всех образцов должно осуществляться ферромагнитное взаимодействие.

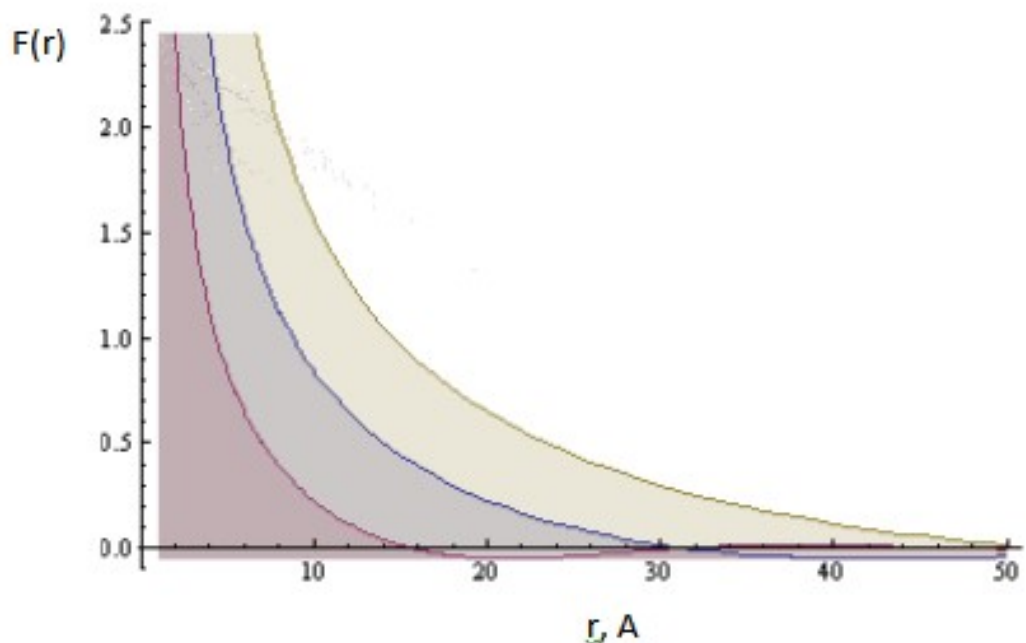


Рис.3.4.3 Зависимость  $F(r)$  для образцов №1-синяя, №2-красная, №3- зеленая.

Для объема оценить знак функции  $F(r)$  сложнее, так как нельзя напрямую изменить значение волнового вектора электронов на поверхности Ферми.

Первые два образца проявляют ферромагнетизм только в одном направлении, однако, третий образец имеет петлю гистерезиса при температуре 2К и в перпендикулярном, и в параллельном поверхности направлении. В процессе намагничивания образца в направлении параллельном поверхности (рис.3.3.3) при достижении значения поля выше 4.5Тл происходит скачек намагниченности, после которого зависимость меняется, и ее ход не совпадает с первоначальным. Это может быть



объяснено явлением опрокидывания спинов в магнитном поле. Если магнитная анизотропия образца предполагает 2 энергетически выгодных положения моментов – параллельно оси  $C_3$  и в плоскости перпендикулярной ей – переход между этими состояниями будет осуществляться при приложении некоторого магнитного поля. При достижении величины магнитного поля более 4.5Тл происходит так называемый ориентационный спиновый переход, сопровождающийся скачком намагниченности. После этого образец ведет себя как ферромагнетик. При этом на температурной зависимости намагниченности, снятой при 1Тл, не проявляется ферромагнитного характера, так как напряженности поля 1Тл не хватает для осуществления спинового ориентационного перехода. При 300К на магнито-левой зависимости намагниченности тоже не наблюдается ферромагнитных свойств, так как энергия теплового движения атомов больше энергии магнитной анизотропии.

## Заключение

В работе было проведено исследование электронной структуры поверхностных состояний магнитодопированных топологических изоляторов и их магнитных свойств. Были выбраны топологические изоляторы разного стехиометрического состава, имеющие разное положение уровня Ферми относительно точки Дирака на поверхности. В качестве магнитной примеси был выбран ванадий.

Предварительно для проверки качества образцов они были исследованы методом рентгенофазового анализа, который показал, что образцы не содержат включений соединений ванадия. Это значит, магнитные свойства образца обуславливаются именно топологическим изолятором легированным магнитной примесью.

Для всех образцов при исследовании методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением было обнаружено, что поверхностные состояния имеют линейную дисперсию, характерную для топологических состояний. Положение уровня Ферми в первом образце ниже точки Дирака не позволяет судить о наличии запрещенной зоны. Для образцов №2 и №3 выявлено наличие запрещенной зоны величиной в 20-40 эВ.

При исследовании магнитных свойств образцов у всех были обнаружены свойства ферромагнетиков. Это согласуется с предположением о том, что магнитное взаимодействие обуславливается механизмом Рудермана-Киттеля-Косуи-Иосиды, так как расчет знака функции интеграла перекрытия показывает, что при концентрациях примеси и постоянных решетки, которые имеют место быть в наших образцах, взаимодействие должно быть ферромагнитным. Однако магнитная анизотропия во всех образцах разная, что вероятно обуславливается положением атомов примеси в решетке. Предугадать это положение на данный момент сложно.

В ходе работы было замечено, что в большинстве случаев ферромагнитные свойства образцов проявляются даже при комнатной температуре. Было выдвинуто предположение о том, что ферромагнитные свойства при 300К сохраняет поверхность образцов, так как поверхность имеет большую по сравнению с объемом концентрацию носителей, а значит и большую интенсивность ферромагнитного взаимодействия осуществляемого РККИ-механизмом.

Исследование магнитных свойств образца осложняет наличие кислорода в камере магнитометра. Так как перед измерением проводилось обезгаживание камеры до высокого вакуума ( $10^{-5}$ ), то можно предположить, что кислород попадает в камеру на образце и его не удастся удалить с образца. Это представляет одну из трудностей, которую необходимо решить для дальнейшего исследования магнитных свойств топологических изоляторов.

Исследования фазового состава образцов проводилось в РЦ СПбГУ «Дифракционные методы исследований». Исследования электронной структуры поверхности проводилось в РЦ СПбГУ «Физические методы исследования поверхности» и на синхротроне BESSY II, г. Берлин. Исследования магнитных свойств образцов проводилось в РЦ СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники». Особую благодарность за помощь в исследованиях хотелось бы выразить сотруднику центра Евгению Викторовичу Шевченко.

## Список литературы

- [1] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Colloquium: Topological insulators// *Rev. Mod. Phys.*, 82, 3045 (2010).
- [2] J.E. Moore, C.L. Kane. Topological insulators // *Physics World*. — 2011. — Vol. 24. — P. 32
- [3] Y.L. Chen, J.-H. Chu, J.G. Analytis et al., Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator// *Science*, 329, 659(2010).
- [4] J. Maciejko, X.L. Qi, H.D. Drew, S.C. Zhang. Topological Quantization in Units of the Fine Structure Constant// *Phys. Rev. Lett.* 105, 166803 (2010).
- [5] W.-K. Tse, A.H. MacDonald. Magneto-optical and magnetoelectric effects of topological insulators in quantizing magnetic fields// *Phys. Rev. B* 82, 161104 (2010).
- [6] W.-K. Tse, A.H. MacDonald. Giant Magneto-Optical Kerr Effect and Universal Faraday Effect in Thin-Film Topological Insulators// *Phys. Rev. Lett.* 105, 057401 (2010).
- [7] L.Fu, C.L. Kane, E.J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 096407 (2009).
- [8] Kim H.-J., Kim K.-S., Wang J.-F., Kulbachinskii V.A., Ogawa K., Sasaki M., Ohnishi A., Kitaura M., Wu Y.-Y., Li L., Yamamoto I., Azuma J., Kamada M., and Dobrosavljevic' V., Topological Phase Transitions Driven by Magnetic Phase Transitions in  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) Single Crystals // *PRL*. - 2013. - V.110 - P.136601-1-5.
- [9] F.Wilczek. Majorana returns// *Nature Phys.*, 5, 614 (2009).
- [10] Murakami S., Nagaosa N., Zhang S.-C. Spin-Hall insulator // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. Pp. 156804-1.
- [11] K.Nomura, M. Koshino, S. Ryu. Z2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect// *Phys. Rev. Lett.*, 99, 146806 (2007).
- [12] D. Culcer, E.H. Hwang, T.D. Stanescu et al., Two-dimensional surface charge transport in topological insulators// *Phys. Rev. B*, 82, 155457 (2010).
- [13] A.A. Burkov, D.G. Hawthorn DG, Spin and charge transport on the surface of a topological insulator// *Phys. Rev. Lett.* 105, 66802 (2010).
- [14] Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z., A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase// *Nature*, V.452 (2008).
- [15] Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C., Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface// *Nature Phys.*, V.5 (2009).
- [16] Moore J.E., Perspective Article The birth of topological insulators// *Nature*, V.464 (2010).
- [17] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Полупроводниковые термоэлектрические

материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Гольцман Б.М., Кудинов В.А. - М.: Наука, 1972. - 320с.

[18] Wang G., Cagin T., Electronic structure of the thermoelectric materials  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  from first-principles calculations // Phys. Rev. B. - 2007. - V.76 - P.075201.

[19] Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kokh K.A., Kuratieva N.V., Pervukhina N.V., Surovtsev N.V., Structural and vibrational properties of PVT grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  microcrystals// Solid State Communications, 152, 13 (2012).

[20] T. L. Anderson and H. B. Krause, Acta Cryst.B, 30, 1370 (1973).

[21] Олешко Е.В., Королышин В.Н., ФТП, 19(10) (1985).

[22] Олешко Е.В., Королышин В.Н., Украинский физический журнал, Т.31, №6, (1986).

[23] Pacher P., Toussaint G., Phys. Lett. A., 135, №3, (1989).

[24] Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O., J. Phys.:Condens. Matter. - 1997. - 9. - P.461-470.

[25] Greanya V.A., Tonjes W.C., Liu R., Olson C.G., Chung D.-Y., Kanatzidis M.G., Phys. Rev. B. - 2000. - V.62. - №24. - 16425-9.

[26] Larson P., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G., Phys. Rev. B. - 2000. - V.61. - №12.

[27] Larson P., Greanya V.A., Tonjes W.C., Liu R., Mahanti S.D., Olson C.G., Phys. Rev. B. - 2000. - V.65 - 085108-1-085108-9.

[28] Larson P., Phys. Rev. B. - 2003. - V.68 - 155121-1-155121-8.

[29] Youn S.J., Freeman A.J., Phys. Rev. B. - 2001. - V.63 - 085112-1-0851124.

[30] Kulbachinskii V. A., Kaminsky A. Yu., Lunin R. A., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Kawasaki S., Sasaki M., Miyajima N., Lostak P. and Hajek P., Semicond. Sci. Technol. - 2002 - V.17 - P.1133-1140.

[31] Thonhauser T., Scheidemantel T.J., Sofo J.O., Badding J.V., and Mahan G. D., Phys. Rev. B. - 2003. - V.68 - 085201.

[32] Mishra S. K., Satpathyyz S. and Jepsen O., J. Phys.: Condens. Matter. - 1997. - V.9 - P.461-470.

[33] Shigetomi S., Mori S., Electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // J. Phys. Soc. Jap. - 1956. - V.11(9) - P.915-919.

[34] Satterwaite C.B., Ure R.W., Electrical and thermal properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Phys. Rev. - 1957. - V.108(5) - P.1164-1170.

[35] Harman T.C., Paris B., Miller S.E., Goering H.L., Preparation and some physical properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{As}_2\text{Te}_3$  // J. Phys. Chem. Solids. - 1957. - V.2 - P.181-190.

[36] Black J., Conwell E.M., Seigle L., Spencer C.W., J. Phys. Chem. Solids. - 1957. - V.2 -

P.240-251.

[37] Sehr R., Testardi L.R., The optical properties of p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys between 2-15 microns // J. Phys. Chem. Solids. - 1962. - V.23 - P.1219 -1224.

[38] Thomas G.A., Rapkine D.H., Van Dover R.B., Mattheiss L.F., Sunder W.A., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Large electronic-density increase on cooling a layered metal: Doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // Phys.Rev. B. - 1992. - V.46(3) - P.1553-1556.

[39] Шутов С.Д., Соболев В.В., Смешливый Л.И., Полупроводниковые соединения и их твердые растворы // под ред. Радауцана С.И.. Кишинев - 1970 - с. 155.

[40] Кульбачинский В.А., Озаки Х., Миэхара И., Фунагай К., Температурные зависимости запрещенной зоны Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, полученные методом туннельной спектроскопии // ЖЭТФ. - 2003. - Т.124 - С.1358-1366 [Kulbachinsky V.A., Ozaki H., Miyahara Y., and Funagai K.; A Tunneling Spectroscopy Study of the Temperature Dependence of the Forbidden Band in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // JETP. - 2003. - V.97 - No. 6 - P.1212-1218].

[41] Funagai K., Miyahara Y., Ozaki H., Kulbachinskii V.A., Tunneling spectroscopy of Band Edge Structures of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. // Proceedings of International Conference on Thermoelectrics, Chief ed. T. Caillat. - 1996. - P.408-411.

[42] Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, В. М. Кузнецов, Е. В. Чулков, Тройные соединения на основе бинарных топологических изоляторов как эффективный способ модификации конуса Дирака// Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 1, с. 18-23

[43] Itterbeek A. Van, Deynse N. Van, Herinckx C. Measurements of the magnetic anisotropy of single crystals of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and compounds of them between room temperature and 1.3 K // Physica. 1966. № 32. P. 2123–2128.

[44] Mansfield. R. The magnetic susceptibility of bismuth telluride // Proc. Phys. Soc. 1960. №74. P. 599–603.

[45] Matyas M. The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements // Czechosl. J. Phys. 1958. № 8. P. 309–314

[46] Степанов Н.П. Магнитная восприимчивость кристаллов (Bi<sub>2</sub>-xSbx)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (0<x<1) в диапазоне температур от 2 до 50К// Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып. 1

[47] Степанов Н.П., Наливкин В.Ю. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi<sub>2</sub>-xSbx Te<sub>3</sub> (0<x<1) в интервале 2...400К//Вестник ЗабГУ № 06 (109) 2014

[48] Кульбачинский В.А., Тарасов П.М., Брюк Э., Письма в ЖЭТФ. - 2005. - Т.81. - С.426-430.

- [49] Dyck J.S., Hajek P., Lost'ak P., Uher C., Diluted magnetic semiconductors based on  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  ( $0.01 < x < 0.03$ ) // *Phys. Rev. B.* - 2002. - V.65(11) - P.115212-115218.
- [50] Drasar C., Steinhart M., Lost'ak P., Shin H.-K., Dyck J.S., Uher C., Transport coefficients of titanium-doped  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  single crystals // *J. Sol. St. Chem.* - 2005. - V.178 - P.1301-1307.
- [51] Choi J., Choi S., Choi J., Park Y., Park H.-M., Lee H.-W., Woo B.-C., and Cho S., Magnetic properties of Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 2004. - V.241 - №7. - P.15411544.
- [52] Кульбачинский В.А., Каминский А.Ю., Киндо К., Нарюми Е., Суга К., Лостак П., Сванда П., Низкотемпературный ферромагнетизм в новом полумагнитном полупроводнике  $\text{Bi}_{2-x}\text{FexTe}_3$  // *Письма в ЖЭТФ.* - 2001. - 73(7). - С.396-400.
- [53] Kulbachinskii V.A., Kaminsky A.Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lostak P., Svanda P., Ferromagnetic transition in the new diluted magnetic semiconductor  $\text{p-Bi}_{2-x}\text{FexTe}_3$  // *Phys. Lett. A.* 2001. - V.285 - P.173-176.
- [54] Kulbachinskii V.A., Kaminsky A.Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lostak P., Svanda P., Ferromagnetism in new diluted magnetic semiconductor  $\text{Bi}_{2-x}\text{FexTe}_3$  // *Physica B.* - 2002. - V.311
- [55] Kim H.-J., Kim K.-S., Wang J.-F., Kulbachinskii V.A., Ogawa K., Sasaki M., Ohnishi A., Kitaura M., Wu Y.-Y., Li L., Yamamoto I., Azuma J., Kamada M., and Dobrosavljevic' V., Topological Phase Transitions Driven by Magnetic Phase Transitions in  $\text{FexBi}_2\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) Single Crystals // *PRL.* - 2013. - V.110 - P.136601-1-5.
- [56] Leach J., Jack B., Romero J., Jha A.K., Yao A.M., Franke-Arnold S., Ireland D.G., Boyd R.W., Barnett S.M., Padgett M.J., Quantum Correlations in Optical Angle-Orbital Angular Momentum Variables // *Science.* - 2010. - 329. - P.659-672.
- [57] Wray L.A., Xu S.-Y., Xia Y., Hsieh D., Fedorov A.V., Hor Y. S., Cava R. J., Bansil A., Lin H. and Zahid Hasan M., A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations // *Nature Physics* - 2011. - V.7 - P.32-37.
- [58] Valla T., Pan Z.-H., Gardner D., Lee Y. S., and Chu S., Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Topological Insulator // *PRL* - 2012 - 108 - 117601-1-5.
- [59] Zhang J., Chang C.-Z., Tang P., Zhang Z., Feng X., Li K., Wang L., Chen X., Liu C., Duan W., He K., Xue Q.-K., Ma X., Wang Y., Topology-Driven Magnetic Quantum Phase Transition in Topological Insulators // *Science.* - 2013. - V.339 - P.1582-1586.
- [60] Hor Y. S., Roushan P., Beidenkopf H., Seo J., Qu D., Checkelsky J.G., Wray L.A., Hsieh D., Xia Y., Xu S.-Y., Qian D., Hasan M.Z., Ong N.P., Yazdani A., and Cava R. J., Development of ferromagnetism in the doped topological insulator  $\text{Bi}_{2-x}\text{MnxTe}_3$  // *Phys.*

Rev. B. - 2010. - V.81 - P.195203-1-7.

[61] Scholz M. R., Sanchez-Barriga J., Marchenko D., Varykhalov A., Volykhov A., Yashina L.V., and Rader O., PRL. - 2012. - V.108. - 256810.

[62] Zhu J.-J., Yao D.-X., Zhang S.-C., and Chang K., Electrically Controllable Surface Magnetism on the Surface of Topological Insulators // PRL. - 2011. - V.106 - P.097201-1-4.

[63] Kim H.-J., Kim K.-S., Wang J.-F., Kulbachinskii V.A., Ogawa K., Sasaki M., Ohnishi A., Kitauro M., Wu Y.-Y., Li L., Yamamoto I., Azuma J., Kamada M., and Dobrosavljevic' V., Topological Phase Transitions Driven by Magnetic Phase Transitions in  $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) Single Crystals // PRL. - 2013. - V.110 - P.136601-1-5.

[64] Sugama Y., Hayashi T., Nakagawa H., Miura N., Kulbachinskii V.A., Magnetoresistance and Shubnikov-de-Haas effect in magnetic-ion-doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // Physica B. - 2001. - V.298 - P.531-535.

[65] Dyck J.S., Hajek P., Lost'ak P., Uher C., Diluted magnetic semiconductors based on  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  ( $0.01 < x < 0.03$ ) // Phys. Rev. B - 2002. - V.65 (11) - P.115212-115218.

[66] Dyck J.S., Chen W., Uher C., Diluted magnetic semiconductors based on  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  ( $0.01 < x < 0.03$ ) // Phys. Rev. B. - 2002. - V.66 - P.125206.1-125206.6.

[67] Dyck J.S., Chen W., Hajek P., Lostak P., Uher C., Low-temperature ferromagnetism and magnetic anisotropy in the novel diluted magnetic semiconductor  $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$  // Physica B. - 2002. - 312-313. - P. 820-822.

[68] Dyck J.S., Svanda P., Lostak P., Horak J., Chen W., and Uher C., Magnetic and transport properties of the  $\text{V}_{2-}\text{VI}_{3-}$  diluted magnetic semiconductor  $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$  // Physica B. - 2002. - V.312-313 - P.820-822

[69] J. Choi J., Choi S., Choi J., Park Y., Park H.-M., Lee H.-W., Woo B.-C., and Cho S., Magnetic properties of Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  // Phys. Stat. Sol. (b) - 2004 - 241 - №7 - P.1541-1544.

[70] Janicek P., Drasar C., Lostak P., Vejpravova J., Sechovsky V., Transport, magnetic, optical and thermodynamic properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Se}_3$  single crystals // Physica B. - 2008. - V.403 - P.35533558.

[71] Choi J., Lee H.-W., Kim B.-S., Choi S., Choi J., Song J. H., and Cho S., Mn-doped  $\text{V}_2\text{VI}_3$  semiconductors: Single crystal growth and magnetic properties // J. Appl. Phys. - 2005. - V.97 - 10D324-1-3.

[72] Zhou Z., Zabeik M., Lostak P., Uher C., Magnetic and transport properties of  $\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0.02$ ) single crystals // J. of App. Phys. - 2006. - V.99 - 043901-1-4.

[73] Drasar C., Kasparova J., Lostak P., Shi X., and Uher C., Transport and magnetic



properties of the diluted magnetic semiconductors  $\text{Sb}_{1.98-x}\text{V}_{0.02}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_{1.984-y}\text{V}_{0.016}\text{M}\%\text{Te}_3$  // Phys. Stat. Sol. (b). - 2007. - V.244. - №6. - P.2202-2209.

[74] P.W. Bridgman. Certain physical properties of single crystals of Tungsten, Antimony, 61 Bismuth, Tellurium, Zinc and Tin // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. — 1925. — Vol. 60. — P. 305.

[75] H. L. Bhat. Introduction to crystal growth: principles and practice. — Taylor and Francis Group, 2005.

[76] K.A. Kokh, B.G. Nenashev, A.E. Kokh, G.Yu. Shvendenkov. Application of a rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth // J. Cryst. Growth. — 2005. — Vol. 275. — P. 2129.

[77] D.R. Penn. Electron mean free paths for free-electron-like materials // Phys.Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — P. 5248.

[78] S. Hufner. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.